

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

| | |
|---|---|
| Date of mailing (day/month/year) 17 April 2001 (17.04.01) | |
| International application No. PCT/ES00/00260 | Applicant's or agent's file reference |
| International filing date (day/month/year) 19 July 2000 (19.07.00) | Priority date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99) |
| Applicant ALVARO RODRIGUEZ, Mercedes et al | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

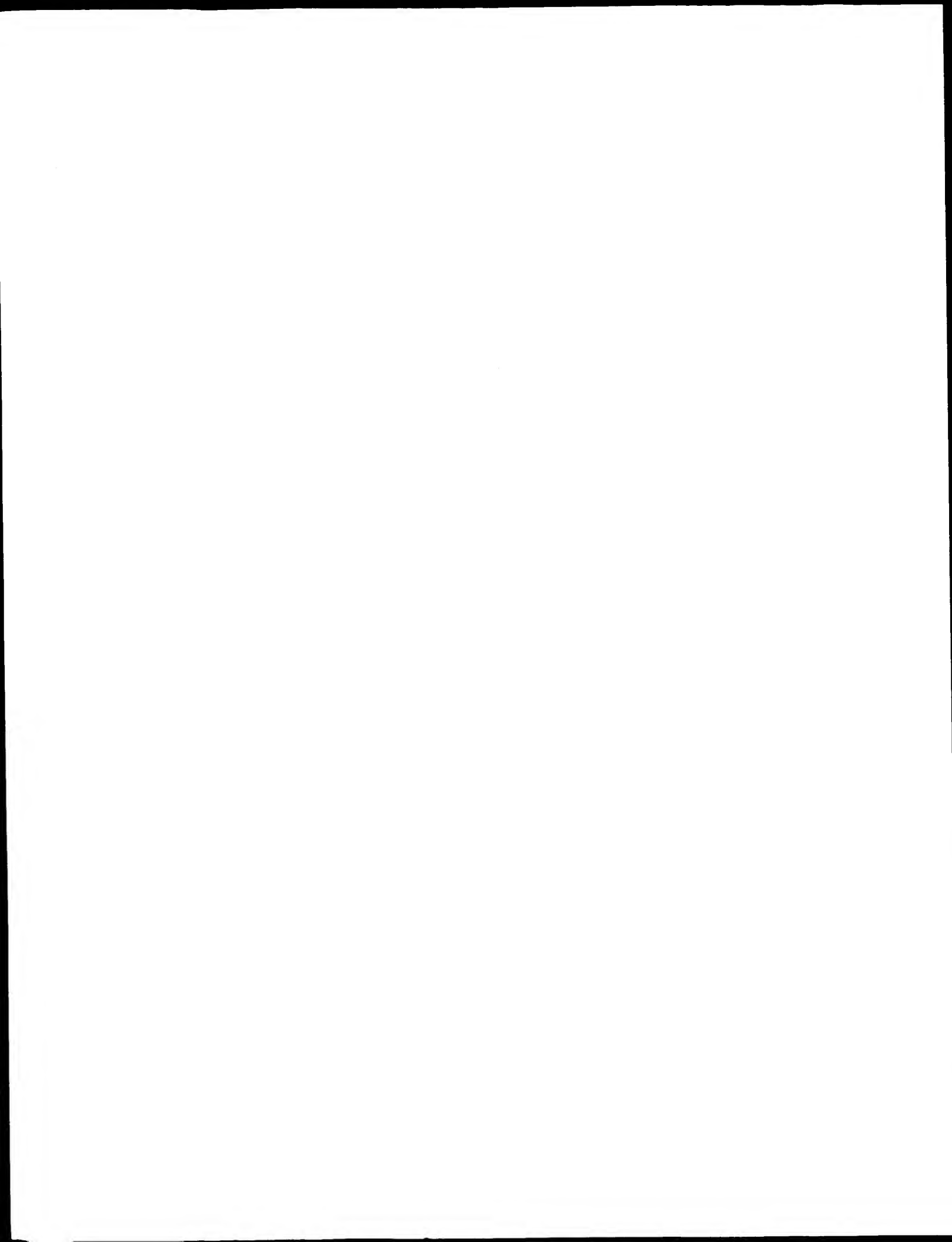
☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
05 February 2001 (05.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|---|----------------------------------|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer Juan Cruz |
| Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |



(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
25 de Enero de 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 01/05840 A3

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **H01B 1/12,**
C08F 38/02

(21) Número de la solicitud internacional: **PCT/ES00/00260**

(22) Fecha de presentación internacional:
19 de Julio de 2000 (19.07.2000)

Valencia, Departamento de Química, Camino de Vera,
E-46022 Valencia (ES). **GILBERT, Andrew** [GB/ES];
Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de
Química, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).
CARDIN, David [GB/ES]; Departamento de Química,
Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera,
E-46022 Valencia (ES).

(25) Idioma de presentación: **español**

(74) Mandatario: **ELZABURU, Alberto, de; Miguel Angel,**
21, E-28010 Madrid (ES).

(26) Idioma de publicación: **español**

(81) Estados designados (*nacional*): **AU, CA, JP, US.**

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 9901708 21 de Julio de 1999 (21.07.1999) **ES**

(84) Estados designados (*regional*): patente europea (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*):
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
[ES/ES]; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

Publicada:
— *con informe de búsqueda internacional*

(72) Inventores; e

(88) Fecha de publicación del informe de búsqueda
internacional: 19 de Julio de 2001

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **ALVARO**
RODRIGUEZ, Mercedes [ES/ES]; Universidad Politéc-
nica de Valencia, Departamento de Química, Camino
de Vera, E-46022 Valencia (ES). **GARCIA GOMEZ,**
Hermenegildo [ES/ES]; Universidad Politécnica de

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

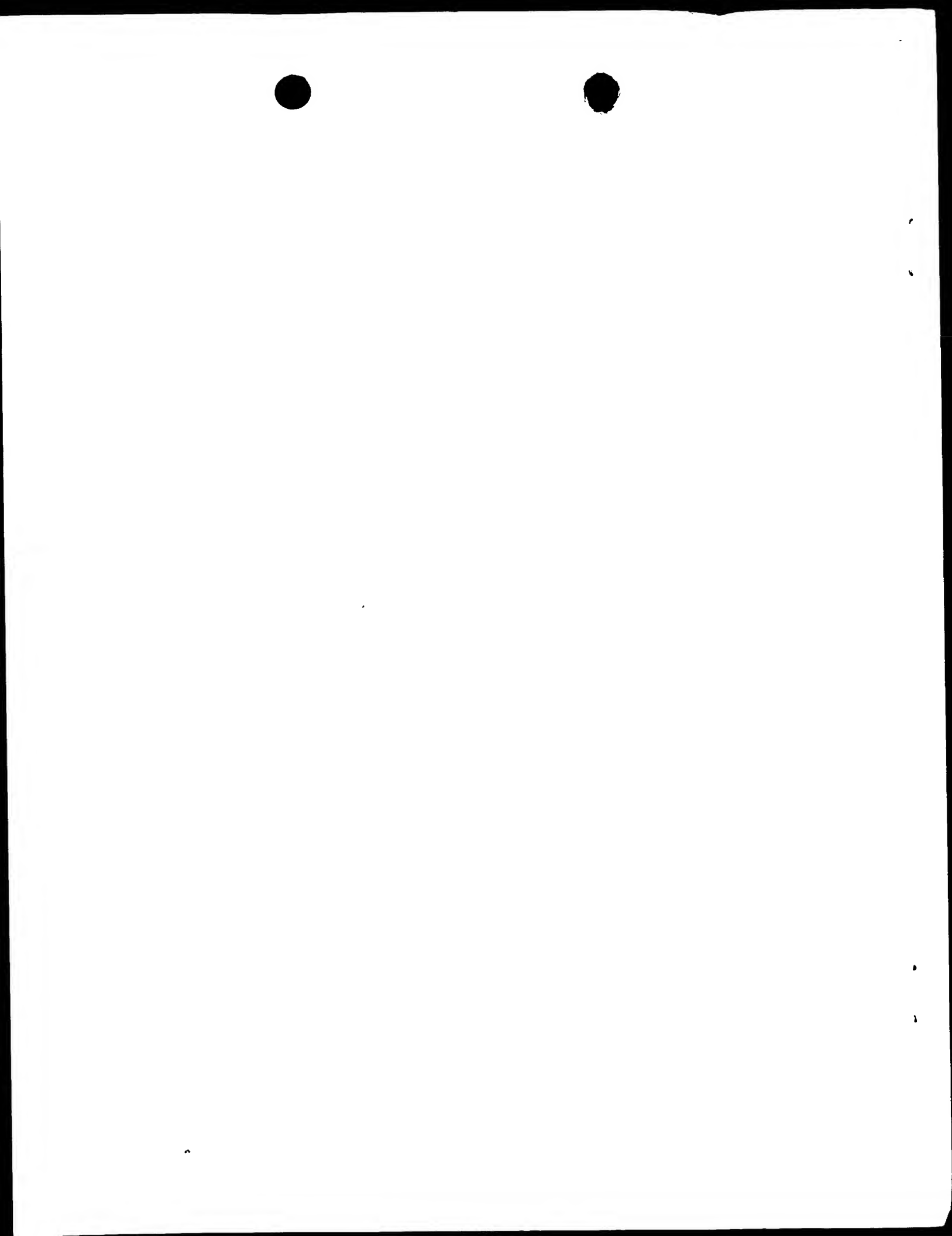
(54) Title: MATERIAL USEFUL AS ELECTRIC CONDUCTOR AND COMPRISING POLYACETYLENE OR SUBSTITUTED POLYACETYLENES INCORPORATED IN A MESOPOROUS SUPPORT, PRODUCTION PROCESS, AND CONDUCTORS MADE OF SAID MATERIAL

(54) Título: UN MATERIAL UTIL COMO CONDUCTOR ELECTRICO QUE COMPRENDE POLIACETILENO O POLIACE-
TILENOS SUSTITUIDOS INCORPORADOS EN UN SOPORTE MESOPOROSO, PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL
MATERIAL Y CONDUCTORES QUE COMPRENDEN EL MATERIAL

(57) Abstract: Material useful as electric conductor comprising a conductor polymer incorporated into channels within a porous sup-
port, wherein the polymer is polyacetylene or a polyacetylene derivative, the polymer being formed by polymerization of acetylenic
monomer vapors which have been previously adsorbed in channels which are free of support structure director agent and which
provide encapsulation of the polymer thereby protecting the polymer against oxidation by environmental oxygen; the support is
a modified mesoporous aluminosilicate which has an average pore diameter between 2 nm and 100 nm such as hexagonal phase
aluminosilicate of the type MCM-41 or cubic phase aluminosilicate of the type MCM-48. There is also disclosed a process for the
preparation of such material and conductor materials, for example electrodes for batteries and conductor surfaces comprising such
materials.

(57) Resumen: Un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro
de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, en el que el polímero está formado por
polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente adsorbidos en canales libres de agente director de estructura del
soporte que proporcionan un encapsulado del polímero que protege el polímero contra la oxidación por oxígeno medioambiental,
siendo el soporte un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm, tal como
un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41 o un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48. También se describe
un procedimiento para la preparación de este material y materiales conductores, por ejemplo electrodos para baterías y superficies
conductoras, que comprenden estos materiales.

WO 01/05840 A3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 00/00260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7. H01B 1/12, C08F 38/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7. H01B 1/12, C08F 38/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 83/02617 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 4 August 1983 (04.08.83) example | 1-41 |
| A | EP 026235 A (SHOWA DENKO K.K.) 8 April 1981 (08.04.81) ----- | 1-41 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2000 (17.08.00)

Date of mailing of the international search report

12 September 2000 (12.09.00)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 00/00260

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO8302617A | 04.08.1983 | US4394304 A | 19.07.1983 |
| | | EP0099914A | 08.02.1984 |
| | | JP59500098A | 19.01.1984 |
| | | DE3368643A | 05.02.1987 |
| EP 026235A | 08.04.1981 | WO8002143A | 16.10.1980 |
| | | JP55128419A | 04.10.1980 |
| | | JP55129404A | 07.10.1980 |
| | | JP55142030A | 06.11.1980 |
| | | JP55145710A | 13.11.1980 |
| | | JP55145711A | 13.11.1980 |
| | | GB2058096A | 08.04.1981 |
| | | DE3041421A | 23.04.1981 |
| | | GB2058096B | 20.04.1983 |
| | | US4410640A | 18.10.1983 |
| | | JP60028300A | 04.07.1985 |
| | | JP61014924A | 21.04.1986 |
| | | US4596852A | 24.06.1986 |
| | | JP61036761A | 20.08.1986 |
| | | JP61036762A | 20.08.1986 |
| | | DE3041421A | 12.03.1987 |
| | | JP62006566A | 12.02.1987 |

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud nacional n°
PCT/ES 00/00260

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ H01B 1/12, C08F 38/02

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ H01B 1/12, C08F 38/02

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones n° |
|------------|--|--|
| A | WO 83/02617 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 04.08.1983. Ejemplos | 1-41 |
| A | EP 026235 A (SHOWA DENKO K.K.) 08.04.1981 | 1-41 |

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 17 Agosto 2000 (17.08.2000)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

12 SEP 2000

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado

Joaquín García-Cernuda

n° de teléfono + 34 1 3495352

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
 Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 00/00260

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de publicación | Miembro(s) de la familia de patentes | Fecha de publicación |
|--|-------------------------|--|--|
| WO8302617A | 04.08.1983 | US4394304 A EP0099914A JP59500098A DE3368643A | 19.07.1983 08.02.1984 19.01.1984 05.02.1987 |
| EP 026235A | 08.04.1981 | WO8002143A JP55128419A JP55129404A JP55142030A JP55145710A JP55145711A GB2058096A DE3041421A GB2058096B US4410640A JP60028300A JP61014924A US4596852A JP61036761A JP61036762A DE3041421A JP62006566A | 16.10.1980 04.10.1980 07.10.1980 06.11.1980 13.11.1980 13.11.1980 08.04.1981 23.04.1981 20.04.1983 18.10.1983 04.07.1985 21.04.1986 24.06.1986 20.08.1986 20.08.1986 12.03.1987 12.02.1987 |

PCT

PETITORIO

El abajo firmante pide que la presente solicitud internacional sea tramitada de conformidad con el Tratado de Cooperación en materia de Patentes.

Para uso de la Oficina receptora únicamente

Solicitud internacional N°

Fecha de presentación internacional

Nombre de la Oficina receptora y "Solicitud internacional PCT"

Referencia al expediente del solicitante o del mandatario (si se desea)
(como máximo, 12 caracteres)

Recuadro N° I TÍTULO DE LA INVENCIÓN Un material útil como conductor eléctrico que comprende poliacetileno o poliacetilenos sustituidos incorporados en un soporte mesoporoso, procedimiento para obtener el material y conductores que comprenden el material

Recuadro N° II SOLICITANTE

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en el caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro es el Estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.)

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
CAMINO DE VERA S/N
46022 VALENCIA
ESPAÑA

☐ Esta persona es también un inventor.

N° de teléfono 963877409

N° de facsimil 963877949

N° de teleimpresora

Estado de nacionalidad:

ESPAÑA

Estado de domicilio:

ESPAÑA

Esta persona es solicitante para:

☐ todos los Estados designados

☐ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América

☐ los Estados Unidos de América únicamente

☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario

Recuadro N° III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en el caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro es el Estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.)

ALVARO RODRIGUEZ, MERCEDES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
CAMINO DE VERA S/N
46022 VALENCIA ESPAÑA

Esta persona es:

☐ solicitante únicamente

☒ solicitante e inventor

☐ inventor únicamente
(Si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue.)

Estado de nacionalidad:

ESPAÑA

Estado de domicilio:

ESPAÑA

Esta persona es solicitante para:

☐ todos los Estados designados

☐ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América

☒ los Estados Unidos de América únicamente

☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario

☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja de continuación.

Recuadro N° IV MANDATARIO O REPRESENTANTE COMUN; O DIRECCION PARA LA CORRESPONDENCIA

La persona abajo identificada se designa/ha sido designada para actuar en nombre del/ de los solicitante(s) ante las administraciones internacionales competentes como:

☐ mandatario

☐ representante común

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en el caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país.)

DURAN ORTEGA, SILA
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
CENTRO DE TRANSFERENCIA DE TECNOLOGIA
CAMINO DE VERA S/N
46022 VALENCIA ESPAÑA

N° de teléfono

963877409

N° de facsimil

963877949

N° de teleimpresora

☐ Dirección para la correspondencia: Márquese esta casilla cuando no se designe/se haya designado ningún mandatario o representante común y el espacio de arriba se utilice en su lugar para indicar una dirección especial a la que deba enviarse la correspondencia.

Formulario PCT/RO/101 (primera hoja) (julio de 1998; reimpresión julio de 2000)

Véanse las Notas al formulario del petitorio



| Continuación del recuadro N° III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES) | |
|--|--|
| Si no se ha de utilizar ninguno de estos subrecuadros, esta hoja no debe ser incluida en el peticionario. | |
| <p>Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en el caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro es el Estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.)</p> <p>GARCIA GOMEZ, HERMENEGILDO DEPARTAMENTO DE QUIMICA UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA CAMINO DE VERA S/N 46022 VALENCIA ESPAÑA</p> | <p>Esta persona es:</p> <p><input type="checkbox"/> solicitante únicamente</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> solicitante e inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor únicamente (Si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue.)</p> |
| Estado de nacionalidad: ESPAÑA | Estado de domicilio: ESPAÑA |
| <p>Esta persona es solicitante para: <input type="checkbox"/> todos los Estados designados <input type="checkbox"/> todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América <input checked="" type="checkbox"/> los Estados Unidos de América únicamente <input type="checkbox"/> los Estados indicados en el recuadro suplementario</p> | |
| <p>Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en el caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro es el Estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.)</p> <p>GILBERT, ANDREW DEPARTAMENTO DE QUIMICA UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA CAMINO DE VERA S/N 46022 VALENCIA ESPAÑA</p> | <p>Esta persona es:</p> <p><input type="checkbox"/> solicitante únicamente</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> solicitante e inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor únicamente (Si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue.)</p> |
| Estado de nacionalidad: REINO UNIDO | Estado de domicilio: ESPAÑA |
| <p>Esta persona es solicitante para: <input type="checkbox"/> todos los Estados designados <input type="checkbox"/> todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América <input checked="" type="checkbox"/> los Estados Unidos de América únicamente <input type="checkbox"/> los Estados indicados en el recuadro suplementario</p> | |
| <p>Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en el caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro es el Estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.)</p> <p>CARDIN, DAVID DEPARTAMENTO DE QUIMICA UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA CAMINO DE VERA S/N 46022 VALENCIA ESPAÑA</p> | <p>Esta persona es:</p> <p><input type="checkbox"/> solicitante únicamente</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> solicitante e inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor únicamente (Si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue.)</p> |
| Estado de nacionalidad: REINO UNIDO | Estado de domicilio: ESPAÑA |
| <p>Esta persona es solicitante para: <input type="checkbox"/> todos los Estados designados <input type="checkbox"/> todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América <input checked="" type="checkbox"/> los Estados Unidos de América únicamente <input type="checkbox"/> los Estados indicados en el recuadro suplementario</p> | |
| <p>Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en el caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro es el Estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.)</p> | <p>Esta persona es:</p> <p><input type="checkbox"/> solicitante únicamente</p> <p><input type="checkbox"/> solicitante e inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor únicamente (Si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue.)</p> |
| Estado de nacionalidad: | Estado de domicilio: |
| <p>Esta persona es solicitante para: <input type="checkbox"/> todos los Estados designados <input type="checkbox"/> todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América <input type="checkbox"/> los Estados Unidos de América únicamente <input type="checkbox"/> los Estados indicados en el recuadro suplementario</p> | |
| <input type="checkbox"/> Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en otra hoja de continuación. | |



Recuadro N° V DESIGNACIONES DE ESTADOS

A continuación se hacen las designaciones siguientes en virtud de la Regla 4.9.a) (márquese las casillas adecuadas; debe marcarse por lo menos una):

Patente regional

- ☐ AP Patente ARIPO: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudán, SZ Swazilandia, UG Uganda, ZW Zimbabwe, y cualquier otro Estado contratante del Protocolo de Harare y del PCT
- ☐ EA Patente Euroasiática: AM Armenia, AZ Azerbaiyán, BY Belarús, KG Kirguistán, KZ Kazajistán, MD República de Moldova, RU Federación de Rusia, TJ Tayikistán, TM Turkmenistán, y cualquier otro Estado contratante del Convenio sobre la Patente Euroasiática y del PCT
- ☒ EP Patente Europea: AT Austria, BE Bélgica, CH y LI Suiza y Liechtenstein, CY Chipre, DE Alemania, DK Dinamarca, ES España, FI Finlandia, FR Francia, GB Reino Unido, GR Grecia, IE Irlanda, IT Italia, LU Luxemburgo, MC Mónaco, NL Países Bajos, PT Portugal, SE Suecia, y cualquier otro Estado contratante del Convenio sobre la Patente Europea y del PCT
- ☐ OA Patente OAPI: BF Burkina Faso, BJ Benín, CF República Centroafricana, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Camerún, GA Gabón, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Malí, MR Mauritania, NE Níger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, y cualquier otro Estado que sea Estado miembro de la OAPI y que sea un Estado contratante del PCPCT (si se desea otra forma de protección o de tramitación, especifíquese en la línea de puntos)

Patente nacional (si se desea otra forma de protección o de tramitación, especifíquese en la línea de puntos):

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LT Lituania |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LU Luxemburgo |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> LV Letonia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaiyán | <input type="checkbox"/> MD República de Moldova |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia y Herzegovina | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MK Ex República Yugoslava de M. Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | |
| <input type="checkbox"/> BR Brasil | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BY Belarús | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canadá | <input type="checkbox"/> MX México |
| <input type="checkbox"/> CH y LI Suiza y Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NO Noruega |
| <input type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> NZ Nueva Zelandia |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PL Polonia |
| <input type="checkbox"/> CZ República Checa | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> DE Alemania | <input type="checkbox"/> RO Rumania |
| <input type="checkbox"/> DK Dinamarca | <input type="checkbox"/> RU Federación de Rusia |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SD Sudán |
| <input type="checkbox"/> ES España | <input type="checkbox"/> SE Suecia |
| <input type="checkbox"/> FI Finlandia | <input type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input type="checkbox"/> GB Reino Unido | <input type="checkbox"/> SI Eslovenia |
| <input type="checkbox"/> GD Granada | <input type="checkbox"/> SK Eslovaquia |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leona |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TJ Tayikistán |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistán |
| <input type="checkbox"/> HR Croacia | <input type="checkbox"/> TR Turquía |
| <input type="checkbox"/> HU Hungría | <input type="checkbox"/> TT Trinidad y Tabago |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UA Ucrania |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IN India | <input checked="" type="checkbox"/> US Estados Unidos de América |
| <input type="checkbox"/> IS Islandia | |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japón | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistán |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KG Kirguistán | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KP República Popular Democrática de Corea | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KR República de Corea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazajistán | |
| <input type="checkbox"/> LC Santa Lucía | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia | |

Casillas reservadas para designar Estados (a los fines de una patente nacional) que han pasado a formar parte del PCT después de la publicación de la presente hoja:

Declaración sobre la designación precautoria: Además de las designaciones arriba efectuadas, el solicitante efectuará también, en virtud de la Regla 4.9.b), todas las designaciones que estén permitidas con arreglo al PCT, salvo la designación o designaciones indicadas en el recuadro suplementario como excluido del ámbito de esta declaración. El solicitante declara que esas designaciones adicionales están sujetas a confirmación y que cualquier designación que no se confirme antes de que expiren los 15 meses a partir de la fecha prioritaria se considerará retirada por el solicitante al expirar dicho plazo. (La confirmación de una designación consiste en la presentación de un aviso en el que se especifique dicha designación, así como el pago de las tasas de designación y confirmación. La confirmación deberá llegar a la Oficina receptora dentro de ese plazo de 15 meses.)



Recuadro suplementario Si utilizase el recuadro suplementario, no será necesario incluir hoja en el petitorio.

Utilizar el presente recuadro en los casos siguientes:

1. Si cualquiera de los recuadros no bastase para contener todas las informaciones: en este caso, escribir "co" continuación del Recuadro N° ... (indicar el número del recuadro) y proporcionar las informaciones de conformidad con las instrucciones facilitadas en el recuadro en el que el espacio era insuficiente, en particular:

- i) si hay más de dos personas como solicitantes y/o inventores y no se cuenta con una "hoja de continuación": en este caso, escribir "continuación del Recuadro N° III" y proporcionar para cada persona suplementaria el mismo tipo de información que las que se solicitan en el Recuadro N° III. El país de la dirección indicada en este recuadro es el Estado (es decir, país) de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio;
 - ii) si, en el Recuadro N° II o en los subrecuadros del Recuadro N° III, se ha marcado la casilla "los Estados indicados en el recuadro suplementario": en este caso, escribir "continuación del Recuadro N° II" o "continuación del Recuadro N° III" o "continuación de los Recuadros N° II y III" (según proceda); indicar el nombre del solicitante o solicitantes en cuestión y, al lado de cada nombre, el Estado o Estados (o patente ARIPO, euroasiática, europea o de la OAPI, en su caso) para los que sea solicitante la persona mencionada;
 - iii) si, en el Recuadro N° II o en cualquiera de los subrecuadros del Recuadro N° III, el inventor o el solicitante e inventor no es inventor a los fines de todos los Estados designados o de los Estados Unidos de América: en este caso, escribir "continuación del Recuadro N° II" o "continuación del Recuadro N° III" o "continuación de los Recuadros N° II y III" (según proceda); indicar el nombre del inventor o inventores y, al lado de cada nombre, el Estado o Estados (o patente ARIPO, euroasiática, europea o de la OAPI) para los que sea inventor la persona mencionada;
 - iv) si además del mandatario o mandatarios indicados en el Recuadro N° IV, hubiese mandatarios adicionales: en este caso, escribir "continuación del Recuadro N° IV" y proporcionar para cada mandatario adicional el mismo tipo de información que las que se solicitan en el Recuadro N° IV;
 - v) si, en el Recuadro N° V, el nombre de cualquier Estado (o de la OAPI) está acompañado de la mención "patente de adición" o "certificado de adición", o si, en el Recuadro N° V, el nombre de los Estados Unidos de América está acompañado de la mención "continuación" o "continuación en parte": en este caso, escribir "continuación del Recuadro N° V" e inscribir el nombre de cada Estado en cuestión (o de la OAPI), precisando después del nombre de cada uno de tales Estados (o de la OAPI) el número del título principal o de la solicitud principal, así como la fecha de concesión del título principal o de presentación de la solicitud principal;
 - vi) si, en el Recuadro N° VI, se reivindica la prioridad de más de tres solicitudes anteriores: en este caso, escribir "continuación del Recuadro N° VI" y proporcionar para cada solicitud anterior suplementaria el mismo tipo de información que las que se solicitan en el Recuadro N° VI;
 - vii) si, en el Recuadro N° VI, la solicitud anterior es una solicitud ARIPO: en este caso, escribir "continuación del Recuadro N° VI", especificar el número del punto correspondiente a la solicitud anterior e indicar por lo menos un Estado miembro del Convenio de París para la Protección de la Propiedad Industrial para el que ha sido presentada la solicitud anterior.
2. Si, con relación a la declaración sobre la designación precautoria contenida en el Recuadro N° V, el solicitante desea excluir a cualquier Estado del ámbito de dicha declaración: en este caso, escribir "designación(es) excluida(s) de la declaración sobre la designación precautoria" e indicar el nombre o el código de dos letras de todo Estado excluido.
3. Si el solicitante reivindica, respecto de cualquier Oficina designada, el beneficio de disposiciones de de la legislación nacional relativas a las divulgaciones no oponibles o excepciones a la falta de novedad: en este caso, escribir "declaración relativa a divulgaciones no oponibles o excepciones a la falta de novedad" y proporcionar esa declaración a continuación.

NIETO NIETO, JUSTO - RECTOR DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA





| Recuadro N° VI REIVINDICACION DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> Se indican otras reivindicaciones de prioridad en el recuadro suplementario. | | | | |
|--|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--|
| Fecha de presentación de la solicitud anterior (día/mes/año) | Número de la solicitud anterior | Si la solicitud anterior es: | | |
| | | solicitud nacional: país | solicitud regional: Oficina regional | solicitud internacional: oficina receptora |
| Punto (1) 21.07.99 | P 9901708 | ESPAÑA | | |
| Punto (2) | | | | |
| Punto (3) | | | | |

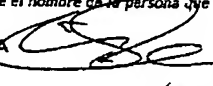
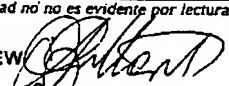
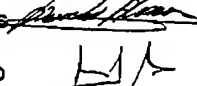
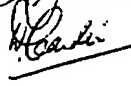

☒ Se ruega a la Oficina receptora que prepare y transmita a la Oficina Internacional una copia certificada de la solicitud anterior de las solicitudes anteriores (sólo si la solicitud anterior ha sido presentada ante la oficina que a los fines de la presente solicitud internacional es la oficina receptora) identificado(s) supra como punto o puntos:

* Si la solicitud anterior es una solicitud ARIPO, se indicará en el recuadro suplementario por lo menos a un Estado miembro del Convenio de París para la Protección de la Propiedad Industrial para el que ha sido presentada la solicitud anterior (Regla 4.10.b)ii). Véase el recuadro suplementario.

| Recuadro N° VII ADMINISTRACION ENCARGADA DE LA BUSQUEDA INTERNACIONAL | | | |
|--|--|--|--|
| Elección de la Administración encargada de la búsqueda internacional (Si dos o más Administraciones encargadas de la búsqueda internacional son competentes para efectuar la búsqueda internacional, indíquese el nombre de la Administración elegida: se puede utilizar el código de dos letras): ISA/-ES | | Petición para que se utilicen los resultados de la búsqueda anterior: referencia a esa búsqueda (si una búsqueda anterior ha sido realizada por or o pedida a la Administración encargada de la búsqueda internacional): Fecha (día/mes/año): Número: P: País (u Oficina regional): | |

| Recuadro N° VIII LISTA DE VERIFICACION: IDIOMA DE PRESENTACION | |
|---|--|
| La presente solicitud internacional contiene el siguiente número de hojas: petitorio : 5 descripción (excepto la parte de la lista de secuencias) : 15 reivindicaciones : 6 resumen : 1 dibujos : parte de la lista de secuencias de la descripción : Número total de hojas : 27 | La presente solicitud internacional está acompañada de los documentos que se identifican a continuación: 1. <input checked="" type="checkbox"/> hoja de cálculo de tasas 2. <input checked="" type="checkbox"/> poder separado firmado 3. <input type="checkbox"/> copia del poder general; número de referencia, en su caso: 4. <input type="checkbox"/> declaración que explica la autenticidad de una firma 5. <input type="checkbox"/> documento(s) de prioridad identificado(s) en el Recuadro N° VI como punto o puntos: 6. <input type="checkbox"/> traducción de la solicitud internacional en (idioma): 7. <input type="checkbox"/> indicación separada relativa a microorganismos depositados u u otro material biológico 8. <input type="checkbox"/> lista de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en formato no legible por ordenador 9. <input type="checkbox"/> otros (especificar): |

| | |
|--|---|
| Figura de los dibujos que debe acompañar el resumen: | Idioma de presentación de la solicitud internacional: |
|--|---|

| Recuadro N° IX FIRMA DEL SOLICITANTE O DEL MANDATARIO | |
|---|---|
| Junto a cada una de las firmas, indíquese el nombre de la persona que firma, así como su calidad (si dicha calidad no es evidente por lectura del petitorio). | |
| DURAN ORTEGA, SILA  | GILBERT, ANDREW  |
| ALVARO RODRIGUEZ, MERCEDES  | CARDIN DAVID  |
| GARCIA GOMEZ, HERMENEGILDO  | |

| Para la Oficina receptora únicamente | |
|--|--|
| 1. Fecha efectiva de recepción de la pretendida solicitud internacional: | 2. Dibujos: <input type="checkbox"/> recibidos: <input type="checkbox"/> no recibidos: |
| 3. Fecha efectiva de recepción, rectificada en razón de la recepción ulterior pero dentro del plazo, de documentos o de dibujos que completen la pretendida solicitud internacional: | |
| 4. Fecha de recepción, dentro del plazo, de las correcciones solicitadas según el Artículo 11.2) del PCT: | |
| 5. Administración de búsqueda internacional especificada por el solicitante: ISA / | 6. <input type="checkbox"/> Transmisión de la copia para la búsqueda diferida hasta que se pague la tasa de de búsqueda. |

| Para uso de la Oficina Internacional únicamente | |
|--|--|
| Fecha de recepción del ejemplar original por la Oficina Internacional: | |



11-11-11

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional(43) Fecha de publicación internacional
25 de Enero de 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 01/05840 A2(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C08F

Valencia, Departamento de Química, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). GILBERT, Andrew [GB/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Química, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). CARDIN, David [GB/ES]; Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES00/00260

(22) Fecha de presentación internacional:

19 de Julio de 2000 (19.07.2000)

(25) Idioma de presentación:

español

(74) Mandatario: DURAN ORTEGA, Sila; Universidad Politécnica de Valencia, Centro de Transferencia de Tecnología, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 9901708 21 de Julio de 1999 (21.07.1999) ES

(81) Estados designados (*nacional*): AU, CA, JP, US.(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*):

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA [ES/ES]; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(84) Estados designados (*regional*): patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(72) Inventores; e

Publicada:

— Sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe.

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): ALVARO RODRIGUEZ, Mercedes [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Química, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). GARCIA GOMEZ, Hermenegildo [ES/ES]; Universidad Politécnica de

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: MATERIAL USEFUL AS ELECTRIC CONDUCTOR AND COMPRISING POLYACETYLENE OR SUBSTITUTED POLYACETYLENES INCORPORATED IN A MESOPOROUS SUPPORT, PRODUCTION PROCESS, AND CONDUCTORS MADE OF SAID MATERIAL

(54) Título: UN MATERIAL UTIL COMO CONDUCTOR ELÉCTRICO QUE COMPRENDE POLIACETILENO O POLIACETILENOS SUSTITUIDOS INCORPORADOS EN UN SOPORTE MESOPOROSO, PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MATERIAL Y CONDUCTORES QUE COMPRENDEN EL MATERIAL

(57) Abstract: Material useful as electric conductor comprising a conductor polymer incorporated into channels within a porous support, wherein the polymer is polyacetylene or a polyacetylene derivative, the polymer being formed by polymerization of acetylenic monomer vapors which have been previously adsorbed in channels which are free of support structure director agent and which provide encapsulation of the polymer thereby protecting the polymer against oxidation by environmental oxygen; the support is a modified mesoporous aluminosilicate which has an average pore diameter between 2 nm and 100 nm such as hexagonal phase aluminosilicate of the type MCM-41 or cubic phase aluminosilicate of the type MCM-48. There is also disclosed a process for the preparation of such material and conductor materials, for example electrodes for batteries and conductor surfaces comprising such materials.

(57) Resumen: Un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, en el que el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente adsorbidos en canales libres de agente director de estructura del soporte que proporcionan un encapsulado del polímero que protege el polímero contra la oxidación por oxígeno medioambiental, siendo el soporte un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm, tal como un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41 o un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48. También se describe un procedimiento para la preparación de este material y materiales conductores, por ejemplo electrodos para baterías y superficies conductoras, que comprenden estos materiales.

WO 01/05840 A2
EV011020160US



11/11/11

11/11/11

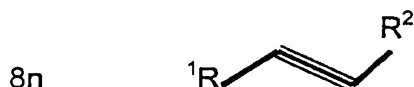


11/11/11



11/11/11

y que se obtiene por polimerización de monómeros alquino con la fórmula estructural



5

siendo R¹ y R² H ó un sustituyente tal como grupos alquilo de menos de cuatro carbonos (Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu), grupos fenilo con o sin sustitución en posición para (con grupos como Me, Et, MeO, HO, etc.), grupo ciano y metoxicarbonilo.

10

Las propiedades de la cadena básica de poliacetileno pueden controlarse mediante la presencia de sustituyentes electrodonadores o electroaceptores. Al respecto, se ha descrito la síntesis de poliacetilenos sustituidos a partir de poliacetilenos apropiados mediante el empleo de metales de transición wolframio y molibdeno (Masuda y Higashimura: Polyacetylenes with Substituents: Their

15

Synthesis and Properties" (1987), Adv. Polym. Sci., 81:121-165). La existencia de conjugación extendida a lo largo del polímero conductor no es en sí suficiente para dotar al poliacetileno de una alta conductividad eléctrica puesto que en estado neutro estos materiales se comportan como aislantes. Por

20

ello, es necesario proceder a la introducción de carga eléctrica (=dopado) en el polímero bien sea ésta positiva (=dopado tipo *p*) o negativa (=dopado tipo *n*). La conductividad se manifiesta a partir de un cierto umbral de carga.

A pesar de que los polímeros orgánicos conductores podrían aplicarse, desde el punto de vista práctico, como sustitutivos de conductores metálicos en circuitos impresos y como electrodos, su aplicación en la práctica industrial ha estado limitada

25

30

fundamentalmente por dos motivos: i) la dificultad de la síntesis de poliacetileno y de sus derivados, y ii) la gran inestabilidad de los poliacetilenos, particularmente tras ser dopados, que da lugar a su degradación oxidativa en presencia de oxígeno que conlleva la destrucción de la cadena de poliacetileno por reacción con el oxígeno molecular. Ello resulta en que los poliacetilenos y sus derivados deben manejarse



en atmósfera de gases inertes o a vacío, lo que complica significativamente la manufactura y el manejo de elementos conductores que emplean estos materiales.

Se han descrito materiales en los que se combinan polímeros orgánicos conductores con soportes minerales (Cox and Stucky: "Polymerization of Methylacetylene in Hydrogen Zeolites" (1991), J. Phys. Chem., 95:710-720; Pereira, Kokotailo et al.: "Acetylene Polymerization in a H-ZSM-5 Zeolite" (1991), J. Mater. Chem., 3(8):867-872; Lewis, Millar et. al.: "Trans-Polyacetylene on Sodium and Cesium Mordenites: A Resonance Raman Spectroscopic Study" (1993), Chem. Mat., 5:1509-1517; Millar, Lewis et al.: "Raman-Spectroscopic Study of the Formation of Polyacetylene within Zeolite Channels" (1993), J. Mater. Chem., 3:867-872) obtenidos mediante la preparación de poliacetileno y polipropino en los canales de zeolitas microporosas de tamaño de poro mediano, a saber Zeolita ZSM-5 con canales elípticos de 0,54 x 0.56nm, y de tamaño de poro mayor, a saber mordenita con canales de un diámetro medio de 0,74nm.

También se ha descrito la polimerización directa de pirrol y de tiofeno para dar respectivamente polipirrol y politiofeno en el interior del aluminosilicato mesoporoso MCM-41 (Wu and Bein: "Conducting Carbon Wires in Ordered Nanometer-Sized Channels" (1994), Science, 266:705-709; Wu and Bein: "Conducting Polymer Wires in Mesopore Hosts" (1994), Stud. Surf. Sci. Catal., 84: 2269-2276; Wu and Bein: "Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Hosts" (1994), Chem. Mater., 6(8): 1109-1112; McCann, Millar et al.: "Formation of Polypyrrole and Polythiophene within Cu^{2+} Mordenite and H^+ Mordenite Hosts Studied by EPR and UV-VIS Spectroscopy" (1995), J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(23): 4321-4328).

Los materiales anteriormente mencionados no permiten conseguir contenidos de polímero orgánico conductor en los soportes inorgánicos suficientemente elevados como para estos materiales encuentren utilidad en aplicaciones industriales. Así, el volumen interior disponible para la polimerización en zeolitas y mordenitas es insuficiente para conseguir alojar cantidades mayores de polímero conductor mayores del 10% lo cual se consigue, además, sin conseguir los polímeros con la suficiente pureza. Adicionalmente, el tamaño reducido de los poros



de los soportes microporosos zeolíticos no permite que los soportes alojen polímeros orgánicos sustituidos con grupos voluminosos, como por ejemplo el fenilo (u otros fenilos sustituidos de fórmula $R-C_6H_4$ donde R puede ser un grupo alquilo de menos de cuatro carbonos, así como un grupo metoxi o hidroxilo).

5 Por otra parte, los polímeros polipirrol y politiofeno son estructuralmente diferentes del poliacetileno y de sus derivados.

OBJETOS DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto proporcionar materiales útiles como
10 conductores eléctricos que comprenden un soporte incorporando un polímero orgánico conductor, poliacetileno o derivados del poliacetileno, que proteja el polímero de la oxidación por el oxígeno medioambiental, sean fácilmente manufacturables y sean susceptibles de contener el polímero conductor en una proporción suficiente para aprovechar las cualidades de conductividad, y permitan el
15 dopado del polímero conductor de una forma simple y eficaz.

La invención también tiene por objeto un procedimiento para la preparación de estos materiales.

Un ulterior objeto de la invención es el de proporcionar conductores eléctricos que incorporan los materiales anteriormente mencionados.

20 Otros objetos y ventajas de la invención se harán aparentes en la descripción de la invención que se expondrá a continuación.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de
25 un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, en el que el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente adsorbidos en canales libres de agente director de estructura del soporte, encapsulando el soporte al polímero de tal forma que el polímero queda protegido contra la oxidación por oxígeno medioambiental, y el
30 soporte es un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm.



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

En una realización preferida de la invención, el soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 3,2nm. En otra realización preferida, el diámetro de poro medio del soporte es de 6,2nm.

Soportes especialmente adecuados son los que están constituidos por aluminosilicatos de fase hexagonal de tipo MCM-41 o de fase cúbica de tipo MCM-48.

En una realización preferente de la invención, el aluminosilicato está modificado por intercambio iónico con iones metálicos de transición, o por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición. Tales iones metálicos pueden ser iones Fe^{3+} , Cu^{2+} y, especialmente, Ni^{2+} . Como fuentes de tales iones son particularmente adecuados $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ y $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

De acuerdo con lo anteriormente indicado, los polímeros orgánicos conductores son poliacetileno y poliacetilenos sustituidos por ejemplo con grupos metilo, fenilo, fenilos para sustituidos, ciano, metoxicarbonil. Dichos polímeros pueden estar presentes en estado neutro y activarse, para el uso correspondiente, añadiendo cargas positivas consistente en un dopado p o cargas negativas consistente en un dopado n .

La invención también se refiere a un procedimiento para preparar los materiales antes mencionados, el cual consiste en incorporar un polímero conductor en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, cuyo procedimiento se describirá a continuación.

En una primera etapa, se elige un soporte constituido por un aluminosilicato modificado mesoporoso, el cual que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm. De acuerdo con lo más arriba indicado referente a la descripción de la invención, pueden emplearse aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48. Estos aluminosilicatos pueden obtenerse mediante métodos en sí convencionales, básicamente consistentes en una cristalización hidrotérmica de una mezcla de geles de silicato y aluminato en presencia de disoluciones concentradas de agentes surfactantes de tipo alquiltrimetilamonio (Beck, Vartuli, et al.: "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates" (1992), J. Am. Chem. Soc., 114:10834-10843; Behrens: "Mesoporous Inorganic Solids" (1993),



Adv. Mater., 5:127-132; Behrens and Haak: "Ordered Molecular Arrays as Templates: A New Approach to Synthesis of Mesoporous Materials" (1993), Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 32(5):696-699). En estos métodos, la longitud de la cadena del grupo alquilo del alquiltrimetilamonio, la concentración del surfactante y el tiempo de cristalización ejercen una influencia sobre el tamaño de poro del aluminosilicato final. En una realización típica de estos procedimientos, se emplea una mezcla de bromuro de cetiltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio (aprox. 15% en peso) que se mantiene, sin agitación, en un autoclave con reactor de acero recubierto de TEFLÓN a unos 130°C a presión autógena durante 24 horas. Concentraciones más elevadas de agente surfactante, tiempos de cristalización más largos suelen conducir a materiales mesoporosos expandidos con un mayor diámetro medio de poro. Para obtener aluminosilicatos útiles en relación con la presente invención se eligen los parámetros del método de preparación del aluminosilicato mesoporoso de tal forma que se obtiene un tamaño de poro adecuado, por ejemplo entre 2,5 y 6,2nm, con relaciones Si/Al de por ejemplo entre ∞ y 13.

Para realizar el procedimiento de la invención, el agente director de estructura habitualmente presente en los canales del aluminosilicato debe haberse eliminado del aluminosilicato. La eliminación del agente director de estructura puede realizarse mediante extracción exhaustiva con un disolvente adecuado. Así, cuando el agente director de estructura, como es el caso de los aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48, está comprendido por cationes alquiltrimetilamonio, un disolvente adecuado es el metanol. Durante la extracción se comprueba el grado de avance de la extracción por análisis de combustión (C y N). Alternativamente, la eliminación del agente director de estructura presente en el aluminosilicato puede realizarse mediante calcinación controlada en un horno utilizando una rampa suave de temperaturas hasta 550°C, primero bajo corriente de nitrógeno y, en la fase final, bajo corriente de aire. Tanto en la eliminación por extracción con disolvente como en la eliminación por calcinación controlada, se da por terminada cuando el contenido en C, medido por análisis de combustión, es inferior al 0.05% en peso comparado con el valor inicial. Típicamente, los aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48



tienen un contenido inicial de aproximadamente un 54% en peso en materia orgánica.

Debe tenerse en cuenta que, como es sabido, en un gran número de aluminosilicatos mesoporosos, la eliminación del agente director de estructura produce un colapso progresivo de los mesoporos que puede estribar en un colapso completo en cuestión de varios meses. Por tanto, en aluminosilicatos mesoporosos de este tipo, es conveniente usarlos como soporte en la fabricación de los materiales de la presente solicitud antes de haber pasado unos 15 días desde la eliminación del agente director de estructura.

Una vez despojado del agente director de estructura, en una primera fase del procedimiento, el aluminosilicato se somete a deshidratación. Esta deshidratación puede realizarse por calentamiento del aluminosilicato a aproximadamente 300°C a una presión de vacío de unos 10^{-2} torr durante 24 horas.

En una segunda etapa, se prepara una corriente gaseosa de un monómero acetilénico, como por ejemplo acetileno o de un acetileno sustituido, convenientemente tratada para que esté libre de impurezas, humedad y de otros gases residuales.

En una tercera etapa, se realiza un tratamiento consistente en la impregnación del aluminosilicato con el vapor de los monómeros, de tal manera que los canales del aluminosilicato quedan rellenos de los monómeros. Una vez que se encuentran adsorbidos en los canales del aluminosilicato, los monómeros polimerizan. Convenientemente, para conseguir materiales más uniformes, el aluminosilicato se agita magnéticamente durante la impregnación con los vapores del polímero. Si bien la polimerización se produce en cierta medida a condiciones ambiente, es conveniente realizar esta tercera etapa a una temperatura entre 25 y 400°C para conseguir una incorporación y polimerización máximas, de los polímeros. Típicamente, este tratamiento se lleva a cabo en fase de vapor en condiciones ambiente o a alta presión de vapor, en un reactor, como por ejemplo un reactor de tipo Schlenk, que contiene el aluminosilicato. Tras finalizar el tratamiento se evacua el reactor al vacío. Este tratamiento puede repetirse hasta que se haya alcanzado la impregnación necesaria, o hasta que se haya conseguido una



impregnación máxima. En la práctica se ha conseguido una impregnación máxima repitiendo la tercera etapa un total de tres veces. Al final de esta tercera se deja enfriar al material comprendido por el aluminosilicato y el polímero, hasta temperatura ambiente.

5 El tiempo de reacción influye sobre el grado de polimerización que se alcanza. Así, conforme progresa la reacción, puede observarse un cambio del aluminosilicato mesoporoso desde un color blanco inicial hacia un gris o, hasta un color negro. Teniéndose en cuenta que el poliacetileno es básicamente negro, el grado de oscurecimiento del soporte impregnado durante la reacción es indicativo del grado de polimerización del acetileno en poliacetileno.

10 En el caso del acetileno comercial sin sustituir es conveniente, a fin de eliminar acetona, humedad y otras impurezas que pueden estar presentes, burbujeando el gas a través de un recipiente lavador de ácido sulfúrico concentrado y luego a través de NaOH.

15 De acuerdo con lo más arriba indicado, el aluminosilicato preferentemente está modificado por intercambio iónico con iones metálicos de transición en disolución acuosa o por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.

La modificación por intercambio iónico se realiza preferentemente cuando el aluminosilicato contiene Al en cantidades elevadas y consiste básicamente en un tratamiento en el que se contacta el aluminosilicato con una disolución acuosa concentrada que contiene alguno de los metales de transición más arriba especificados. En una realización preferente de la invención, esta disolución es de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ y típicamente de concentración entre 0.4-0.8M, empleándose por ejemplo una relación sólido/líquido de aproximadamente 1:10. El tiempo de contacto entre el aluminosilicato con una disolución acuosa del tipo descrito debería ser convenientemente inferior a 30 minutos para reducir al mínimo la influencia negativa de la disolución sobre la estructura del aluminosilicato. Cuando se desea obtener niveles de intercambio más elevados, también puede volverse a contactar el aluminosilicato con una disolución más concentrada, típicamente de 1M. Este



11-11-11

tratamiento de intercambio iónico para modificar el aluminosilicato también puede aplicarse análogamente cuando se elige un ion metálico de transición distinto a Ni.

Por otra parte, cuando se trata de un aluminosilicato en el que la relación Si/Al es ∞ , su modificación se realiza preferentemente mediante un tratamiento de
5 impregnación en el que se mezclan mecánicamente el aluminosilicato y la fuente del compuesto (por ejemplo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ o, preferentemente, $\text{Ni}(\text{AcO})_2$) que contiene el ión metálico de transición, en una relación entre 100:5 y 100:0,1, calentándose la mezcla resultante progresivamente, preferentemente hasta unos 300°C.

10 Se ha podido comprobar que la formación de los polímeros en el soporte mesoporoso de aluminosilicato es especialmente eficaz cuando el aluminosilicato presenta un nivel de intercambio elevado.

La estructura final del aluminosilicato intercambiado con iones de metales de transición se caracteriza por un determinado patrón de rayos X indicativa de la
15 cristalinidad, y por una determinada capacidad de adsorción isoterma de gases indicativa de la mesoporosidad y del área superficial. Normalmente, puede observarse que la modificación de los aluminosilicatos modificados por intercambio con iones de metales de transición, da lugar a una reducción de los valores de cristalinidad de hasta más del 40% y de área superficial en hasta más del 10%, con
20 respecto a los valores correspondientes a los aluminosilicatos no-modificados. A modo de ejemplo, el material MCM-41 con un tamaño de poro de 3,2nm sufre, tras dos intercambios sucesivos de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ una reducción en el número de cuentas de pico de 2θ 2,4° del 50% y una disminución en el área superficial (según el algoritmo BET) desde un valor inicial de 850m²/g hasta 700m²/g. Aún así siguen presentando
25 una elevada mesoporosidad y son idóneos como soportes en los materiales de la presente invención.

La matriz rígida del aluminosilicato empleado según la invención contiene centros activos que actúan como centros catalíticos del proceso de polimerización. Tras la polimerización, los canales del aluminosilicato se encuentran repletos de las
30 cadenas del polímero y sus paredes inorgánicas inertes actúan como fundas protectoras. De esta manera, la tendencia de los polímeros a descomponerse queda



11-11-11

drásticamente reducida. Ello implica que estos materiales pueden almacenarse y procesarse en ambientes en el que esté presente oxígeno sin merma de sus propiedades.

El dopado de los materiales conductores de la presente invención, es decir, la oxidación o reducción de los polímeros encapsulados en el interior de los aluminosilicatos mesoporosos, consiste en cargar el polímero encapsulado positivamente mediante un dopado de tipo *p* o negativamente mediante un dopado de tipo *n*. El dopado puede realizarse por medios químicos o electroquímicos.

Para el dopado electroquímico de los materiales de la presente invención se procede a la preparación de electrodos modificados según métodos en sí convencionales, aplicándose finalmente un potencial eléctrico positivo (para un dopado *p*) o negativo (para un dopado *n*).

Para obtener un material dopado químico de tipo *p*, se parte de aluminosilicatos mesoporosos intercambiados con Cu^{2+} ya que, tras la polimerización, se produce una reducción de Cu^{2+} a Cu^+ que a su vez implica la oxidación del polímero. También puede usarse Sn^{4+} u otro ión metálico que pueda sufrir reducción tras la formación del polímero.

Por otra parte, para obtener un material dopado de tipo *n*, se parte de aluminosilicatos mesoporosos que contienen Ni^{2+} que se someten a una reducción previa bajo corriente de hidrógeno a unos 500°C. Mediante esta reducción se consigue la transformación de Ni^{2+} en $\text{Ni}(0)$, pudiéndose apreciar esta transformación visualmente por un progresivo ennegrecimiento del aluminosilicato que al final está totalmente negro. El aluminosilicato que contiene átomos de $\text{Ni}(0)$ tiene que manejarse y almacenarse en atmósfera inerte en completa ausencia de oxígeno y humedad. La polimerización de los monómeros en soportes de aluminosilicatos mesoporosos de $\text{Ni}(0)$ se lleva a cabo siguiendo el procedimiento anteriormente descrito.

La invención también se refiere a conductores eléctricos que comprenden los materiales antes descritos. Tales conductores pueden ser por ejemplo electrodos para baterías, especialmente baterías de litio, superficies conductoras para displays, superficies conductoras para dispositivos luminosos, y similares.



Típicamente, un electrodo según la invención se prepara recubriendo un soporte inerte conductor vitrificado y pulido, con una pasta compuesta al menos por una mezcla del material conductor, grafito en polvo y parafina con aglutinante, por ejemplo en una proporción en peso de entre 80:15:5 y 10:85:5 y dejando secar el electrodo así obtenido. En general, proporciones más reducidas de aluminosilicato conteniendo polímero y mayores de grafito como por ejemplo de hasta 50:40:10 disminuyen notablemente la resistividad de la pasta. Una preparación preferente de la invención utiliza una proporción entre aluminosilicato conteniendo polímero:grafito:parafina de 35:60:5

Las superficies conductoras de acuerdo con la invención típicamente se obtienen a partir del depósito sobre un soporte conductor inerte, de una capa de una suspensión del material mesoporoso incorporando poliacetileno según la invención en un disolvente orgánico, como por ejemplo acetona, añadiéndose, tras dejar secar al aire, una disolución acuosa, por ejemplo al 10%, de alcohol polivinílico.

Los conductores así preparados, sean en pasta o en capa, se someten a un potencial eléctrico positivo (por ejemplo de +2,0V, para un dopado p) o negativo (por ejemplo de $\sim 1,7V$, para un dopado n), para conseguir respectivamente la oxidación o reducción del polímero.

Los aluminosilicatos mesoporosos que se usan en la preparación de los materiales conductores de la presente solicitud, tienen la ventaja de tener un volumen interior y una superficie interior muy superiores a las de las zeolitas y, por tanto, permiten encapsular eficazmente cantidades mayores del 30% de poliacetenos y derivados del policacetileno, suficientes para una gran parte de aplicaciones industriales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos ilustrarán con más detalle la invención.

Ejemplo 1:

Se determinó, mediante análisis de combustión de sólidos, de diez muestras de aluminosilicato mesoporoso de tipo MCM-41, con tamaños de poros de respectivamente 3,2nm y 6,2nm y tamaños de partícula medios de 1 μm , el contenido en ión alquiltrimetilamonio, presente como agente director de estructura



en estos aluminosilicatos. Se detectó un contenido de aproximadamente 55% en peso.

Las muestras de sometieron a extracción exhaustiva convencional, utilizando metanol como disolvente para eliminar el agente director de estructura, comprobándose el avance de la eliminación mediante análisis de combustión de C.

A continuación se introdujo los iones Ni^{2+} contactando los sólidos sucesivamente con dos disoluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ 0.6 y 1 M por espacio de 20 minutos. El contenido final de Ni^{2+} fue en torno al 3% en peso para el aluminosilicato de 3,2nm y de 0,5 para el aluminosilicato de 6,2 nm.

Posteriormente, las muestras se sometieron a deshidratación por calentamiento a 300°C a una presión de 10^{-2} torr durante 24 horas.

Ejemplo 2:

Cinco muestras de MCM-41 con un tamaño medio de poro de 3,2nm y otras cinco muestras de MCM-41 de tamaño medio de poro de 6,2nm se depositaron en viales independientes de 5 ml de capacidad que se acoplan herméticamente a un reactor de tipo Schlenk provisto de un tambor que permite el tratamiento simultáneo de cinco muestras a temperatura controlada al que se introdujo gas acetileno comercial, previamente depurado mediante burbujeo por un recipiente con ácido sulfúrico concentrado y un ulterior recipiente con NaOH, a una presión de 1 atm y durante cinco minutos, y se sometieron a distintas temperaturas. Finalmente, se evacuó el reactor a vacío y las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Este ciclo se repitió tres veces.

Se pudo observar que la temperatura ejerció una influencia fundamental sobre la polimerización del acetileno en el reactor. Así, pudo establecerse cuantitativamente la cantidad de polímero formado mediante análisis de combustión del sólido para determinar el contenido total en C de los materiales obtenidos. Los resultados de los análisis se muestran en la tabla I.



Tabla I: Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de carbono para la reacción de acetileno en presencia de aluminosilicatos mesoporosos

5

| | Contenido de C (% en peso) | |
|------------------|----------------------------|----------------|
| Temperatura (°C) | MCM-41 (3,2nm) | MCM-48 (6,2nm) |
| Ambiente | 5,88 | 3,91 |
| 90 | 6,47 | 5,94 |
| 150 | 26,39 | 2,06 |
| 225 | 32,52 | 27,51 |
| 300 | 51,65 | 29,62 |

De acuerdo con lo que se desprende de los valores indicados en la tabla I, el contenido máximo conseguido para el poliacetileno es del 51%. Este valor es notable y permite aplicaciones tales como el uso del material como electrodos en baterías de litio que exigen un alto contenido en componente electroactivo. De hecho, comparándose el contenido de C en las muestras iniciales (54% en peso de alquiltrimetilamonio) con el valor de MCM-41 de 3,2nm a una temperatura de 300°C, es indicativo de que la mayor parte de los canales del aluminosilicato mesoporoso, inicialmente ocupada por el agente director de estructura, ha quedado ocupada por poliacetileno.

De acuerdo con el conocimiento actual de los materiales mesoporosos, la máxima densidad de empaquetamiento de un huésped orgánico en el interior de los canales, corresponde a la del agente director de estructura. Por consiguiente, puede concluirse que mediante el procedimiento de la presente invención se consiguió el llenado casi completo de los espacios interiores del aluminosilicato con una eficacia y grado de empaquetamiento similares al del agente director de estructura.



11-11-11

Ejemplo 3: Las muestras preparadas según el ejemplo 2 se analizaron en cuanto a la presencia y pureza de poliacetileno sintetizado en el interior del aluminosilicato mesoporoso. Pudo constatarse que

- i) los espectros FT-Raman de las muestras coinciden con los descritos en la literatura química (Lewis, Millar et. al.: "Trans-Polyacetylene on Sodium and Cesium Mordenites: A Resonance Raman Spectroscopic Study" (1993), Chem. Mat., 5:1509-1517; Millar, Lewis et al.: "Raman-Spectroscopic Study of the Formation of Polyacetylene within Zeolite Channels" (1993), J. Mater. Chem., 3:867-872) para los poliacetileno, siendo las absorciones más características en las bandas de 1490 y 1110 cm^{-1} ;
- ii) los espectros UV/vis obtenidos por reflectancia difusa coinciden con los descritos (Cox and Stucky: "Polymerization of Methylacetylene in Hydrogen Zeolites" (1991), J. Phys. Chem., 95:710-720; Pereira, Kokotailo et al.: "Acetylene Polymerization in a H-ZSM-5 Zeolite" (1991), J. Mater. Chem., 3(8):867-872) para los poliacetilenos y se caracterizan por una absorción en todo el rango de longitudes de onda, en las que el coeficiente de extinción disminuye progresivamente al aumentar la longitud de onda;
- iii) en espectroscopía de RMN- ^{13}C de sólidos aparecen las señales correspondientes a los carbonos olefinicos entre 150 y 100ppm, junto con las señales características de cada sustituyente cuando los hay;
- iv) en espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se confirma la presencia en la superficie externa de las partículas de aluminosilicato de carbono con una hibridación sp^2 indicativo de la presencia de poliacetileno;
- v) en espectroscopía de masas utilizando el método de bombardeo rápido de átomos (FAB-MS) se establece que el peso máximo del polímero situado en las partes más externas de la partícula de aluminosilicato es superior a 1200 dalton;
- vi) al determinarse el contenido en polímero de las muestras por termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial de barrido, se establece que los poliacetilenos encapsulados son térmicamente estables hasta una temperatura de 300°C.



Ejemplo 4:

Para preparar un electrodo que comprende MCM-41 de 6,2nm obtenido según el ejemplo 2, para una batería de litio se procede de la siguiente manera:

Se mezcla en un mortero 80g de aluminosilicato con 15g de polvo de grafito y
5 se añade 5g de parafina con aglutinante (comercializada por Aldrich con el nombre aceite de nujol para espectroscopía) obteniéndose una pasta que se deposita sobre un soporte conductor inerte convenientemente pulido y se deja secar.

El electrodo así formado se somete a +2.0V para un dopado *p*, o, alternativamente, a -1,7V para un dopado *n*, para conseguir su oxidación o
10 reducción, respectivamente. En el proceso electroquímico se emplea Pt como electrodo auxiliar y una disolución de calomelanos saturado como electrodo de referencia. Aunque el dopado se puede llevar a cabo en medio acuoso, éste se puede llevar a cabo en disolventes orgánicos como acetonitrilo y dimetilformamida. Entre los electrolitos soportes que pueden emplearse en disolvente orgánicos están
15 el perclorato de tetraetilamonio, el hexafluorofosfato de *n*-butilamonio; mientras que en agua se puede usar perclorato de litio ó sodio.

Ejemplo 4:

Para preparar una superficie conductora que comprende MCM-41 de 6,2nm preparado según el ejemplo 2, se prepara una suspensión de 1g de MCM-41 en 25
20 ml de acetona y se deposita sobre un soporte conductor inerte. Tras secar al aire, se añaden unas gotas de una disolución acuosa de alcohol polivinílico al 10%.

El electrodo así formado se somete a +2.0V para un dopado *p*, o, alternativamente, a -1,7V para un dopado *n*, para conseguir su oxidación o reducción, respectivamente. El proceso electroquímico se lleva a cabo empleando
25 los mismos medios y reactivos como se ha descrito en el ejemplo 3.



REIVINDICACIONES

1. Un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno,

5 caracterizado porque

el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente absorbidos en canales del material mesoporoso libres de agente director de estructura del soporte;

10 el soporte encapsula el polímero de tal forma que el polímero queda protegido contra la oxidación por oxígeno medioambiental; y

el soporte es un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm;

2. Un soporte de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el
15 soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 3,2nm.

3. Un soporte de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el
soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 6,2nm.

20 4. Un material de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque comprende un soporte de aluminosilicato incorporando un polímero comprendido por poliacetileno sustituido con grupos fenilo.

25 5. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41.

30 6. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48.



7. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado mediante intercambio iónico con iones metálicos de transición.

5 8. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.

10 9. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Ni^{2+} .

10. Un material de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque los iones metálicos de transición son originarios de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

15 11. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Fe^{3+} .

20 12. Un material de acuerdo con la reivindicación 11 caracterizado porque los iones Fe^{3+} son originarios de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

13. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Cu^{2+} .

25 14. Un material de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque los iones metálicos de transición son originarios de $\text{Cu}(\text{AcO})_2$.

15. Un material de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, caracterizado porque el polímero presenta carga positiva consistente en un dopado *p*.

30 16. Un material de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, caracterizado porque el polímero presenta carga negativa consistente en un dopado *n*.



17. Un procedimiento para preparar un material eléctricamente conductor que comprende

5 incorporar un polímero conductor en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, caracterizado porque comprende deshidratar un aluminosilicato modificado que no contenga un agente director de estructura en sus canales;

10 preparar un vapor de un monómero acetilénico; efectuar al menos una fase de impregnación y polimerización que comprende incorporar el vapor en los canales del aluminosilicato y someter el aluminosilicato con los monómeros a polimerización mediante un tratamiento térmico a una temperatura entre 25 y 400°C; siendo el soporte un aluminosilicato mesoporoso modificado que
15 presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el soporte se selecciona entre un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41 y un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48.
20

19. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque el aluminosilicato se modifica mediante intercambio iónico con iones metálicos de transición en disolución acuosa antes de la fase de la polimerización.
25

20. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.



21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 o 20, caracterizado porque los iones metálicos se seleccionan entre iones Ni^{2+} , Fe^3 y Cu^{2+} .

5 22. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque los iones Ni^{2+} son originarios de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

23. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21 caracterizado porque los iones Fe^{3+} son originarios de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

10

24. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque los iones Cu^{2+} son originarios de $\text{Cu}(\text{AcO})_2$.

25. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero encapsulado se carga positivamente mediante un dopado de tipo *p*.

15

26. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero encapsulado se carga negativamente mediante un dopado de tipo *n*.

20

27. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, caracterizado porque el dopado se realiza electroquímicamente.

28. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, caracterizado porque el dopado se realiza químicamente.

25

29. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la fase de impregnación y polimerización se repite tres veces.

30



30. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero es poliacetileno sustituido con grupos metilo, fenilo, fenilos para sustituidos, ciano, metoxicarbonil.

5 31. Un conductor eléctrico caracterizado porque comprende un material de acuerdo de cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

10 32. Un conductor eléctrico caracterizado porque comprende un material preparado de acuerdo con el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17-30.

33. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es un electrodo en baterías, que comprende dicho material.

15 34. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es una superficie conductora para displays, que comprende dicho material.

20 35. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es una superficie conductora para dispositivos luminosos, que comprende dicho material.

36. Un conductor según la reivindicación 33, caracterizado porque es un electrodo en baterías de litio, que comprende dicho material.

25 37. Un conductor según la reivindicación 33 o 36, caracterizado porque el electrodo comprende
un electrodo inerte vitrificado y pulido
un recubrimiento del electrodo inerte compuesto al menos por una mezcla de dicho material, grafito en polvo y parafina con aglutinante.



38. Un conductor según la reivindicación 37, caracterizado porque el recubrimiento contiene dicho material, grafito y parafina en una proporción en peso de 80:15:5.

5 39. Un conductor según la reivindicación 34 o 35, caracterizado porque la superficie conductora es una capa obtenida a partir del depósito sobre un soporte, de una suspensión de dicho material en un disolvente orgánico con una disolución acuosa de alcohol polivinílico.

10 40. Un conductor según la reivindicación 39, caracterizado porque el disolvente orgánico es acetona.

 41. Un conductor según la reivindicación 39, caracterizado porque la disolución acuosa de alcohol polivinílico es una disolución al 10%.



(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
25 de Enero de 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 01/05840 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C08F

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES00/00260

(22) Fecha de presentación internacional:
19 de Julio de 2000 (19.07.2000)

Valencia, Departamento de Química, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). GILBERT, Andrew [GB/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Química, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). CARDIN, David [GB/ES]; Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 9901708 21 de Julio de 1999 (21.07.1999) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
[ES/ES]; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): ALVARO RODRIGUEZ, Mercedes [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Química, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). GARCIA GOMEZ, Hermenegildo [ES/ES]; Universidad Politécnica de

(74) Mandatario: DURAN ORTEGA, Sila; Universidad Politécnica de Valencia, Centro de Transferencia de Tecnología, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(81) Estados designados (nacional): AU, CA, JP, US.

(84) Estados designados (regional): patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publicada:

— Sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe.

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: MATERIAL USEFUL AS ELECTRIC CONDUCTOR AND COMPRISING POLYACETYLENE OR SUBSTITUTED POLYACETYLENES INCORPORATED IN A MESOPOROUS SUPPORT, PRODUCTION PROCESS, AND CONDUCTORS MADE OF SAID MATERIAL

(54) Título: UN MATERIAL UTIL COMO CONDUCTOR ELECTRICO QUE COMPRENDE POLIACETILENO O POLIACETILENOS SUSTITUIDOS INCORPORADOS EN UN SOPORTE MESOPOROSO, PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MATERIAL Y CONDUCTORES QUE COMPRENDEN EL MATERIAL

(57) Abstract: Material useful as electric conductor comprising a conductor polymer incorporated into channels within a porous support, wherein the polymer is polyacetylene or a polyacetylene derivative, the polymer being formed by polymerization of acetylenic monomer vapors which have been previously adsorbed in channels which are free of support structure director agent and which provide encapsulation of the polymer thereby protecting the polymer against oxidation by environmental oxygen; the support is a modified mesoporous aluminosilicate which has an average pore diameter between 2 nm and 100 nm such as hexagonal phase aluminosilicate of the type MCM-41 or cubic phase aluminosilicate of the type MCM-48. There is also disclosed a process for the preparation of such material and conductor materials, for example electrodes for batteries and conductor surfaces comprising such materials.

(57) Resumen: Un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, en el que el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente adsorbidos en canales libres de agente director de estructura del soporte que proporcionan un encapsulado del polímero que protege el polímero contra la oxidación por oxígeno medioambiental, siendo el soporte un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm, tal como un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41 o un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48. También se describe un procedimiento para la preparación de este material y materiales conductores, por ejemplo electrodos para baterías y superficies conductoras, que comprenden estos materiales.

WO 01/05840 A2



TÍTULO DE LA INVENCIÓN

Un material útil como conductor eléctrico que comprende poliacetileno o poliacetilenos sustituidos incorporados en un soporte mesoporoso, procedimiento
5 para obtener el material y conductores que comprenden el material.

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

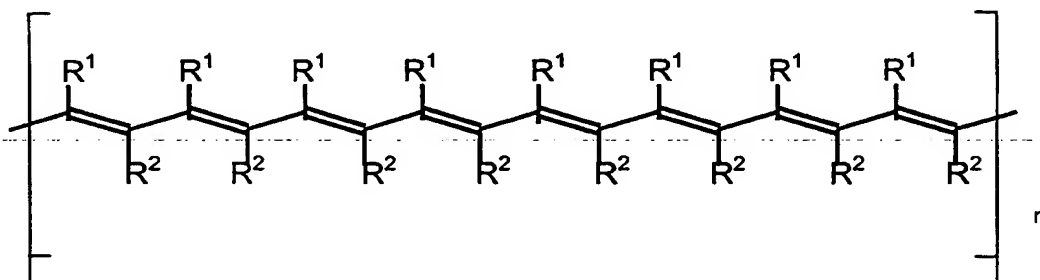
La presente invención se refiere a polímeros orgánicos conductores eléctricos, más concretamente a materiales conductores compuestos por un soporte
10 inorgánico y específicamente a materiales conductores en los que el soporte inorgánico incorpora un polímero eléctricamente conductor.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCIÓN

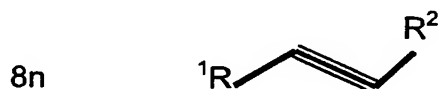
Existen una serie de polímeros orgánicos que en un determinado estado de oxidación presentan una alta conductividad eléctrica y que, por este motivo, se denominan polímeros orgánicos conductores (Novák, Müller et al. "Electrochemically
15 Active Polymers for Rechargeable Batteries" (1997), Chem. Rev., 97:207-281). Aunque, en tales polímeros, la unidad monomérica que se repite a lo largo del polímero puede ser muy variada, estructuralmente tienen en común la presencia de
20 una subestructura lineal de dobles enlaces C=C conjugados. Entre estos polímeros orgánicos conductores, el más simple y con respecto al cual se ha descrito una conductividad eléctrica más elevada figura el poliacetileno y poliacetilenos sustituidos que presentan la fórmula estructural

25

30



y que se obtiene por polimerización de monómeros alquino con la fórmula estructural



siendo R¹ y R² H ó un sustituyente tal como grupos alquilo de menos de cuatro carbonos (Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu), grupos fenilo con o sin sustitución en posición para (con grupos como Me, Et, MeO, HO, etc.), grupo ciano y metoxicarbonilo.

Las propiedades de la cadena básica de poliacetileno pueden controlarse mediante la presencia de sustituyentes electrodonadores o electroaceptores. Al respecto, se ha descrito la síntesis de poliacetilenos sustituidos a partir de poliacetilenos apropiados mediante el empleo de metales de transición wolframio y molibdeno (Masuda y Higashimura: Polyacetylenes with Substituents: Their Synthesis and Properties" (1987), Adv. Polym. Sci., 81:121-165).

La existencia de conjugación extendida a lo largo del polímero conductor no es en sí suficiente para dotar al poliacetileno de una alta conductividad eléctrica puesto que en estado neutro estos materiales se comportan como aislantes. Por ello, es necesario proceder a la introducción de carga eléctrica (=dopado) en el polímero bien sea ésta positiva (=dopado tipo *p*) o negativa (=dopado tipo *n*). La conductividad se manifiesta a partir de un cierto umbral de carga.

A pesar de que los polímeros orgánicos conductores podrían aplicarse, desde el punto de vista práctico, como sustitutivos de conductores metálicos en circuitos impresos y como electrodos, su aplicación en la práctica industrial ha estado limitada fundamentalmente por dos motivos: i) la dificultad de la síntesis de poliacetileno y de sus derivados, y ii) la gran inestabilidad de los poliacetilenos, particularmente tras ser dopados, que da lugar a su degradación oxidativa en presencia de oxígeno que conlleva la destrucción de la cadena de poliacetileno por reacción con el oxígeno molecular. Ello resulta en que los poliacetilenos y sus derivados deben manejarse

en atmósfera de gases inertes o a vacío, lo que complica significativamente la manufactura y el manejo de elementos conductores que emplean estos materiales.

Se han descrito materiales en los que se combinan polímeros orgánicos conductores con soportes minerales (Cox and Stucky: "Polymerization of Methylacetylene in Hydrogen Zeolites" (1991), J. Phys. Chem., 95:710-720; Pereira, Kokotailo et al.: "Acetylene Polymerization in a H-ZSM-5 Zeolite" (1991), J. Mater. Chem., 3(8):867-872; Lewis, Millar et. al.: "Trans-Polyacetylene on Sodium and Cesium Mordenites: A Resonance Raman Spectroscopic Study" (1993), Chem. Mat., 5:1509-1517; Millar, Lewis et al.: "Raman-Spectroscopic Study of the Formation of Polyacetylene within Zeolite Channels" (1993), J. Mater. Chem., 3:867-872) obtenidos mediante la preparación de poliacetileno y polipropino en los canales de zeolitas microporosas de tamaño de poro mediano, a saber Zeolita ZSM-5 con canales elípticos de 0,54 x 0,56nm, y de tamaño de poro mayor, a saber mordenita con canales de un diámetro medio de 0,74nm.

También se ha descrito la polimerización directa de pirrol y de tiofeno para dar respectivamente polipirrol y politiofeno en el interior del aluminosilicato mesoporoso MCM-41 (Wu and Bein: "Conducting Carbon Wires in Ordered Nanometer-Sized Channels" (1994), Science, 266:705-709; Wu and Bein: "Conducting Polymer Wires in Mesopore Hosts" (1994), Stud. Surf. Sci. Catal., 84: 2269-2276; Wu and Bein: "Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Hosts" (1994), Chem. Mater., 6(8): 1109-1112; McCann, Millar et al.: "Formation of Polypyrrole and Polythiophene within Cu^{2+} Mordenite and H^+ Mordenite Hosts Studied by EPR and UV-VIS Spectroscopy" (1995), J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(23): 4321-4328).

Los materiales anteriormente mencionados no permiten conseguir contenidos de polímero orgánico conductor en los soportes inorgánicos suficientemente elevados como para estos materiales encuentren utilidad en aplicaciones industriales. Así, el volumen interior disponible para la polimerización en zeolitas y mordenitas es insuficiente para conseguir alojar cantidades mayores de polímero conductor mayores del 10% lo cual se consigue, además, sin conseguir los polímeros con la suficiente pureza. Adicionalmente, el tamaño reducido de los poros

de los soportes microporosos zeolíticos no permite que los soportes alojen polímeros orgánicos sustituidos con grupos voluminosos, como por ejemplo el fenilo (u otros fenilos sustituidos de fórmula $R-C_6H_4$ donde R puede ser un grupo alquilo de menos de cuatro carbonos, así como un grupo metoxi o hidroxilo).

5 Por otra parte, los polímeros polipirrol y politiofeno son estructuralmente diferentes del poliacetileno y de sus derivados.

OBJETOS DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto proporcionar materiales útiles como
10 conductores eléctricos que comprenden un soporte incorporando un polímero orgánico conductor, poliacetileno o derivados del poliacetileno, que proteja el polímero de la oxidación por el oxígeno medioambiental, sean fácilmente manufacturables y sean susceptibles de contener el polímero conductor en una proporción suficiente para aprovechar las cualidades de conductividad, y permitan el
15 dopado del polímero conductor de una forma simple y eficaz.

La invención también tiene por objeto un procedimiento para la preparación de estos materiales.

Un ulterior objeto de la invención es el de proporcionar conductores eléctricos que incorporan los materiales anteriormente mencionados.

20 Otros objetos y ventajas de la invención se harán aparentes en la descripción de la invención que se expondrá a continuación.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de
25 un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, en el que el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente adsorbidos en canales libres de agente director de estructura del soporte, encapsulando el soporte al polímero de tal forma que el polímero queda protegido contra la oxidación por oxígeno medioambiental, y el
30 soporte es un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm.

En una realización preferida de la invención, el soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 3,2nm. En otra realización preferida, el diámetro de poro medio del soporte es de 6,2nm.

Soportes especialmente adecuados son los que están constituidos por aluminosilicatos de fase hexagonal de tipo MCM-41 o de fase cúbica de tipo MCM-48.

En una realización preferente de la invención, el aluminosilicato está ~~modificado por intercambio iónico con iones metálicos de transición, o por~~ impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición. Tales iones metálicos pueden ser iones Fe^{3+} , Cu^{2+} y, especialmente, Ni^{2+} . Como fuentes de tales iones son particularmente adecuados $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ y $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

De acuerdo con lo anteriormente indicado, los polímeros orgánicos conductores son poliacetileno y poliacetilenos sustituidos por ejemplo con grupos metilo, fenilo, fenilos para sustituidos, ciano, metoxicarbonil. Dichos polímeros pueden estar presentes en estado neutro y activarse, para el uso correspondiente, añadiendo cargas positivas consistente en un dopado *p* o cargas negativas consistente en un dopado *n*.

La invención también se refiere a un procedimiento para preparar los materiales antes mencionados, el cual consiste en incorporar un polímero conductor en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, cuyo procedimiento se describirá a continuación.

En una primera etapa, se elige un soporte constituido por un aluminosilicato modificado mesoporoso, el cual que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm. De acuerdo con lo más arriba indicado referente a la descripción de la invención, pueden emplearse aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48. Estos aluminosilicatos pueden obtenerse mediante métodos en sí convencionales, básicamente consistentes en una cristalización hidrotérmica de una mezcla de geles de silicato y aluminato en presencia de disoluciones concentradas de agentes surfactantes de tipo alquiltrimetilamonio (Beck, Vartuli, et al.: "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates" (1992), J. Am. Chem. Soc., 114:10834-10843; Behrens: "Mesoporous Inorganic Solids" (1993),

Adv. Mater., 5:127-132; Behrens and Haak: "Ordered Molecular Arrays as Templates: A New Approach to Synthesis of Mesoporous Materials" (1993), Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 32(5):696-699). En estos métodos, la longitud de la cadena del grupo alquilo del alquiltrimetilamonio, la concentración del surfactante y el tiempo de cristalización ejercen una influencia sobre el tamaño de poro del aluminosilicato final. En una realización típica de estos procedimientos, se emplea una mezcla de bromuro de cetiltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio (aprox. 15% en peso) que se mantiene, sin agitación, en un autoclave con reactor de acero recubierto de TEFLÓN a unos 130°C a presión autógena durante 24 horas. Concentraciones más elevadas de agente surfactante, tiempos de cristalización más largos suelen conducir a materiales mesoporosos expandidos con un mayor diámetro medio de poro. Para obtener aluminosilicatos útiles en relación con la presente invención se eligen los parámetros del método de preparación del aluminosilicato mesoporoso de tal forma que se obtiene un tamaño de poro adecuado, por ejemplo entre 2,5 y 6,2nm, con relaciones Si/Al de por ejemplo entre ∞ y 13.

Para realizar el procedimiento de la invención, el agente director de estructura habitualmente presente en los canales del aluminosilicato debe haberse eliminado del aluminosilicato. La eliminación del agente director de estructura puede realizarse mediante extracción exhaustiva con un disolvente adecuado. Así, cuando el agente director de estructura, como es el caso de los aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48, está comprendido por cationes alquiltrimetilamonio, un disolvente adecuado es el metanol. Durante la extracción se comprueba el grado de avance de la extracción por análisis de combustión (C y N). Alternativamente, la eliminación del agente director de estructura presente en el aluminosilicato puede realizarse mediante calcinación controlada en un horno utilizando una rampa suave de temperaturas hasta 550°C, primero bajo corriente de nitrógeno y, en la fase final, bajo corriente de aire. Tanto en la eliminación por extracción con disolvente como en la eliminación por calcinación controlada, se da por terminada cuando el contenido en C, medido por análisis de combustión, es inferior al 0.05% en peso comparado con el valor inicial. Típicamente, los aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48

tienen un contenido inicial de aproximadamente un 54% en peso en materia orgánica.

Debe tenerse en cuenta que, como es sabido, en un gran número de aluminosilicatos mesoporosos, la eliminación del agente director de estructura produce un colapso progresivo de los mesoporos que puede estibar en un colapso completo en cuestión de varios meses. Por tanto, en aluminosilicatos mesoporosos de este tipo, es conveniente usarlos como soporte en la fabricación de los materiales de la presente solicitud antes de haber pasado unos 15 días desde la eliminación del agente director de estructura.

Una vez despojado del agente director de estructura, en una primera fase del procedimiento, el aluminosilicato se somete a deshidratación. Esta deshidratación puede realizarse por calentamiento del aluminosilicato a aproximadamente 300°C a una presión de vacío de unos 10^{-2} torr durante 24 horas.

En una segunda etapa, se prepara una corriente gaseosa de un monómero acetilénico, como por ejemplo acetileno o de un acetileno sustituido, convenientemente tratada para que esté libre de impurezas, humedad y de otros gases residuales.

En una tercera etapa, se realiza un tratamiento consistente en la impregnación del aluminosilicato con el vapor de los monómeros, de tal manera que los canales del aluminosilicato quedan rellenos de los monómeros. Una vez que se encuentran adsorbidos en los canales del aluminosilicato, los monómeros polimerizan. Convenientemente, para conseguir materiales más uniformes, el aluminosilicato se agita magnéticamente durante la impregnación con los vapores del polímero. Si bien la polimerización se produce en cierta medida a condiciones ambiente, es conveniente realizar esta tercera etapa a una temperatura entre 25 y 400°C para conseguir una incorporación y polimerización máximas, de los polímeros. Típicamente, este tratamiento se lleva a cabo en fase de vapor en condiciones ambiente o a alta presión de vapor, en un reactor, como por ejemplo un reactor de tipo Schlenk, que contiene el aluminosilicato. Tras finalizar el tratamiento se evacua el reactor al vacío. Este tratamiento puede repetirse hasta que se haya alcanzado la impregnación necesaria, o hasta que se haya conseguido una

impregnación máxima. En la práctica se ha conseguido una impregnación máxima repitiendo la tercera etapa un total de tres veces. Al final de esta tercera se deja enfriar al material comprendido por el aluminosilicato y el polímero, hasta temperatura ambiente.

5 El tiempo de reacción influye sobre el grado de polimerización que se alcanza. Así, conforme progresa la reacción, puede observarse un cambio del aluminosilicato mesoporoso desde un color blanco inicial hacia un gris o, hasta un color negro. Teniéndose en cuenta que el poliacetileno es básicamente negro, el grado de oscurecimiento del soporte impregnado durante la reacción es indicativo
10 del grado de polimerización del acetileno en poliacetileno.

En el caso del acetileno comercial sin sustituir es conveniente, a fin de eliminar acetona, humedad y otras impurezas que pueden estar presentes, burbujeando el gas a través de un recipiente lavador de ácido sulfúrico concentrado y luego a través de NaOH.

15 De acuerdo con lo más arriba indicado, el aluminosilicato preferentemente está modificado por intercambio iónico con iones metálicos de transición en disolución acuosa o por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.

La modificación por intercambio iónico se realiza preferentemente cuando el
20 aluminosilicato contiene Al en cantidades elevadas y consiste básicamente en un tratamiento en el que se contacta el aluminosilicato con una disolución acuosa concentrada que contiene alguno de los metales de transición más arriba especificados. En una realización preferente de la invención, esta disolución es de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ y típicamente de concentración entre 0.4-0.8M, empleándose por ejemplo
25 una relación sólido/líquido de aproximadamente 1:10. El tiempo de contacto entre el aluminosilicato con una disolución acuosa del tipo descrito debería ser convenientemente inferior a 30 minutos para reducir al mínimo la influencia negativa de la disolución sobre la estructura del aluminosilicato. Cuando se desea obtener niveles de intercambio más elevados, también puede volverse a contactar el
30 aluminosilicato con una disolución más concentrada, típicamente de 1M. Este

tratamiento de intercambio iónico para modificar el aluminosilicato también puede aplicarse análogamente cuando se elige un ion metálico de transición distinto a Ni.

Por otra parte, cuando se trata de un aluminosilicato en el que la relación Si/Al es ∞ , su modificación se realiza preferentemente mediante un tratamiento de
5 impregnación en el que se mezclan mecánicamente el aluminosilicato y la fuente del compuesto (por ejemplo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ o, preferentemente, $\text{Ni}(\text{AcO})_2$) que contiene el ión metálico de transición, en una relación entre 100:5 y 100:0,1, calentándose la mezcla resultante progresivamente, preferentemente hasta unos
300°C.

10 Se ha podido comprobar que la formación de los polímeros en el soporte mesoporoso de aluminosilicato es especialmente eficaz cuando el aluminosilicato presenta un nivel de intercambio elevado.

La estructura final del aluminosilicato intercambiado con iones de metales de transición se caracteriza por un determinado patrón de rayos X indicativa de la
15 cristalinidad, y por una determinada capacidad de adsorción isoterma de gases indicativa de la mesoporosidad y del área superficial. Normalmente, puede observarse que la modificación de los aluminosilicatos modificados por intercambio con iones de metales de transición, da lugar a una reducción de los valores de cristalinidad de hasta más del 40% y de área superficial en hasta más del 10%, con
20 respecto a los valores correspondientes a los aluminosilicatos no-modificados. A modo de ejemplo, el material MCM-41 con un tamaño de poro de 3,2nm sufre, tras dos intercambios sucesivos de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ una reducción en el número de cuentas de pico de 2θ 2,4° del 50% y una disminución en el área superficial (según el algoritmo BET) desde un valor inicial de 850m²/g hasta 700m²/g. Aún así siguen presentando
25 una elevada mesoporosidad y son idóneos como soportes en los materiales de la presente invención.

La matriz rígida del aluminosilicato empleado según la invención contiene centros activos que actúan como centros catalíticos del proceso de polimerización. Tras la polimerización, los canales del aluminosilicato se encuentran repletos de las
30 cadenas del polímero y sus paredes inorgánicas inertes actúan como fundas protectoras. De esta manera, la tendencia de los polímeros a descomponerse queda

drásticamente reducida. Ello implica que estos materiales pueden almacenarse y procesarse en ambientes en el que esté presente oxígeno sin merma de sus propiedades.

El dopado de los materiales conductores de la presente invención, es decir, la oxidación o reducción de los polímeros encapsulados en el interior de los aluminosilicatos mesoporosos, consiste en cargar el polímero encapsulado positivamente mediante un dopado de tipo *p* o negativamente mediante un dopado de tipo *n*. El dopado puede realizarse por medios químicos o electroquímicos.

Para el dopado electroquímico de los materiales de la presente invención se procede a la preparación de electrodos modificados según métodos en sí convencionales, aplicándose finalmente un potencial eléctrico positivo (para un dopado *p*) o negativo (para un dopado *n*).

Para obtener un material dopado químico de tipo *p*, se parte de aluminosilicatos mesoporosos intercambiados con Cu^{2+} ya que, tras la polimerización, se produce una reducción de Cu^{2+} a Cu^+ que a su vez implica la oxidación del polímero. También puede usarse Sn^{4+} u otro ión metálico que pueda sufrir reducción tras la formación del polímero.

Por otra parte, para obtener un material dopado de tipo *n*, se parte de aluminosilicatos mesoporosos que contienen Ni^{2+} que se someten a una reducción previa bajo corriente de hidrógeno a unos 500°C. Mediante esta reducción se consigue la transformación de Ni^{2+} en $\text{Ni}(0)$, pudiéndose apreciar esta transformación visualmente por un progresivo ennegrecimiento del aluminosilicato que al final está totalmente negro. El aluminosilicato que contiene átomos de $\text{Ni}(0)$ tiene que manejarse y almacenarse en atmósfera inerte en completa ausencia de oxígeno y humedad. La polimerización de los monómeros en soportes de aluminosilicatos mesoporosos de $\text{Ni}(0)$ se lleva a cabo siguiendo el procedimiento anteriormente descrito.

La invención también se refiere a conductores eléctricos que comprenden los materiales antes descritos. Tales conductores pueden ser por ejemplo electrodos para baterías, especialmente baterías de litio, superficies conductoras para displays, superficies conductoras para dispositivos luminosos, y similares.

Típicamente, un electrodo según la invención se prepara recubriendo un soporte inerte conductor vitrificado y pulido, con una pasta compuesta al menos por una mezcla del material conductor, grafito en polvo y parafina con aglutinante, por ejemplo en una proporción en peso de entre 80:15:5 y 10:85:5 y dejando secar el electrodo así obtenido. En general, proporciones más reducidas de aluminosilicato conteniendo polímero y mayores de grafito como por ejemplo de hasta 50:40:10 disminuyen notablemente la resistividad de la pasta. Una preparación preferente de la invención utiliza una proporción entre aluminosilicato conteniendo polímero:grafito:parafina de 35:60:5

Las superficies conductoras de acuerdo con la invención típicamente se obtienen a partir del depósito sobre un soporte conductor inerte, de una capa de una suspensión del material mesoporoso incorporando poliacetileno según la invención en un disolvente orgánico, como por ejemplo acetona, añadiéndose, tras dejar secar al aire, una disolución acuosa, por ejemplo al 10%, de alcohol polivinílico.

Los conductores así preparados, sean en pasta o en capa, se someten a un potencial eléctrico positivo (por ejemplo de +2,0V, para un dopado p) o negativo (por ejemplo de $\sim 1,7V$, para un dopado n), para conseguir respectivamente la oxidación o reducción del polímero.

Los aluminosilicatos mesoporosos que se usan en la preparación de los materiales conductores de la presente solicitud, tienen la ventaja de tener un volumen interior y una superficie interior muy superiores a las de las zeolitas y, por tanto, permiten encapsular eficazmente cantidades mayores del 30% de poliacetilenos y derivados del policacetileno, suficientes para una gran parte de aplicaciones industriales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos ilustrarán con más detalle la invención.

Ejemplo 1:

Se determinó, mediante análisis de combustión de sólidos, de diez muestras de aluminosilicato mesoporoso de tipo MCM-41, con tamaños de poros de respectivamente 3,2nm y 6,2nm y tamaños de partícula medios de 1 μm , el contenido en ión alquiltrimetilamonio, presente como agente director de estructura

en estos aluminosilicatos. Se detectó un contenido de aproximadamente 55% en peso.

Las muestras se sometieron a extracción exhaustiva convencional, utilizando metanol como disolvente para eliminar el agente director de estructura, comprobándose el avance de la eliminación mediante análisis de combustión de C.

A continuación se introdujo los iones Ni^{2+} contactando los sólidos sucesivamente con dos disoluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ 0.6 y 1 M por espacio de 20 minutos. El contenido final de Ni^{2+} fue en torno al 3% en peso para el aluminosilicato de 3,2nm y de 0,5 para el aluminosilicato de 6,2 nm.

Posteriormente, las muestras se sometieron a deshidratación por calentamiento a 300°C a una presión de 10^{-2} torr durante 24 horas.

Ejemplo 2:

Cinco muestras de MCM-41 con un tamaño medio de poro de 3,2nm y otras cinco muestras de MCM-41 de tamaño medio de poro de 6,2nm se depositaron en viales independientes de 5 ml de capacidad que se acoplan herméticamente a un reactor de tipo Schlenk provisto de un tambor que permite el tratamiento simultáneo de cinco muestras a temperatura controlada al que se introdujo gas acetileno comercial, previamente depurado mediante burbujeo por un recipiente con ácido sulfúrico concentrado y un ulterior recipiente con NaOH, a una presión de 1 atm y durante cinco minutos, y se sometieron a distintas temperaturas. Finalmente, se evacuó el reactor a vacío y las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Este ciclo se repitió tres veces.

Se pudo observar que la temperatura ejerció una influencia fundamental sobre la polimerización del acetileno en el reactor. Así, pudo establecerse cuantitativamente la cantidad de polímero formado mediante análisis de combustión del sólido para determinar el contenido total en C de los materiales obtenidos. Los resultados de los análisis se muestran en la tabla I.

Tabla I: Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de carbono para la reacción de acetileno en presencia de aluminosilicatos mesoporosos

| Temperatura (°C) | Contenido de C (% en peso) | |
|------------------|----------------------------|----------------|
| | MCM-41 (3,2nm) | MCM-48 (6,2nm) |
| Ambiente | 5,88 | 3,91 |
| 90 | 6,47 | 5,94 |
| 150 | 26,39 | 2,06 |
| 225 | 32,52 | 27,51 |
| 300 | 51,65 | 29,62 |

De acuerdo con lo que se desprende de los valores indicados en la tabla I, el contenido máximo conseguido para el poliacetileno es del 51%. Este valor es notable y permite aplicaciones tales como el uso del material como electrodos en baterías de litio que exigen un alto contenido en componente electroactivo. De hecho, comparándose el contenido de C en las muestras iniciales (54% en peso de alquiltrimetilamonio) con el valor de MCM-41 de 3,2nm a una temperatura de 300°C, es indicativo de que la mayor parte de los canales del aluminosilicato mesoporoso, inicialmente ocupada por el agente director de estructura, ha quedado ocupada por poliacetileno.

De acuerdo con el conocimiento actual de los materiales mesoporosos, la máxima densidad de empaquetamiento de un huésped orgánico en el interior de los canales, corresponde a la del agente director de estructura. Por consiguiente, puede concluirse que mediante el procedimiento de la presente invención se consiguió el llenado casi completo de los espacios interiores del aluminosilicato con una eficacia y grado de empaquetamiento similares al del agente director de estructura.

Ejemplo 3: Las muestras preparadas según el ejemplo 2 se analizaron en cuanto a la presencia y pureza de poliacetileno sintetizado en el interior del aluminosilicato mesoporoso. Pudo constatarse que

i) los espectros FT-Raman de las muestras coinciden con los descritos en la literatura química (Lewis, Millar et. al.: "Trans-Polyacetylene on Sodium and Cesium Mordenites: A Resonance Raman Spectroscopic Study" (1993), Chem. Mat., 5:1509-1517; Millar, Lewis et al.: "Raman-Spectroscopic Study of the Formation of Polyacetylene within Zeolite Channels" (1993), J. Mater. Chem., 3:867-872) para los poliacetileno, siendo las absorciones más características en las bandas de 1490 y 1110 cm^{-1} ;

ii) los espectros UV/vis obtenidos por reflectancia difusa coinciden con los descritos (Cox and Stucky: "Polymerization of Methylacetylene in Hydrogen Zeolites" (1991), J. Phys. Chem., 95:710-720; Pereira, Kokotailo et al.: "Acetylene Polymerization in a H-ZSM-5 Zeolite" (1991), J. Mater. Chem., 3(8):867-872) para los poliacetilenos y se caracterizan por una absorción en todo el rango de longitudes de onda, en las que el coeficiente de extinción disminuye progresivamente al aumentar la longitud de onda;

iii) en espectroscopía de RMN- ^{13}C de sólidos aparecen las señales correspondientes a los carbonos olefínicos entre 150 y 100ppm, junto con las señales características de cada sustituyente cuando los hay;

iv) en espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se confirma la presencia en la superficie externa de las partículas de aluminosilicato de carbono con una hibridación sp^2 indicativo de la presencia de poliacetileno;

v) en espectroscopía de masas utilizando el método de bombardeo rápido de átomos (FAB-MS) se establece que el peso máximo del polímero situado en las partes más externas de la partícula de aluminosilicato es superior a 1200 dalton;

vi) al determinarse el contenido en polímero de las muestras por termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial de barrido, se establece que los poliacetilenos encapsulados son térmicamente estables hasta una temperatura de 300°C.

Ejemplo 4:

Para preparar un electrodo que comprende MCM-41 de 6,2nm obtenido según el ejemplo 2, para una batería de litio se procede de la siguiente manera:

Se mezcla en un mortero 80g de aluminosilicato con 15g de polvo de grafito y se añade 5g de parafina con aglutinante (comercializada por Aldrich con el nombre aceite de nujol para espectroscopía) obteniéndose una pasta que se deposita sobre un soporte conductor inerte convenientemente pulido y se deja secar.

El electrodo así formado se somete a +2.0V para un dopado *p*, o, alternativamente, a -1,7V para un dopado *n*, para conseguir su oxidación o reducción, respectivamente. En el proceso electroquímico se emplea Pt como electrodo auxiliar y una disolución de calomelanos saturado como electrodo de referencia. Aunque el dopado se puede llevar a cabo en medio acuoso, éste se puede llevar a cabo en disolventes orgánicos como acetonitrilo y dimetilformamida. Entre los electrolitos soportes que pueden emplearse en disolvente orgánicos están el perclorato de tetraetilamonio, el hexafluorofosfato de *n*-butilamonio, mientras que en agua se puede usar perclorato de litio ó sodio.

Ejemplo 4:

Para preparar una superficie conductora que comprende MCM-41 de 6,2nm preparado según el ejemplo 2, se prepara una suspensión de 1g de MCM-41 en 25 ml de acetona y se deposita sobre un soporte conductor inerte. Tras secar al aire, se añaden unas gotas de una disolución acuosa de alcohol polivinílico al 10%.

El electrodo así formado se somete a +2.0V para un dopado *p*, o, alternativamente, a -1,7V para un dopado *n*, para conseguir su oxidación o reducción, respectivamente. El proceso electroquímico se lleva a cabo empleando los mismos medios y reactivos como se ha descrito en el ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

1. Un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno,

5 caracterizado porque

el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente absorbidos en canales del material mesoporoso libres de agente director de estructura del soporte;

10 el soporte encapsula el polímero de tal forma que el polímero queda protegido contra la oxidación por oxígeno medioambiental; y

el soporte es un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm;

15 2. Un soporte de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 3,2nm.

3. Un soporte de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 6,2nm.

20 4. Un material de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque comprende un soporte de aluminosilicato incorporando un polímero comprendido por poliacetileno sustituido con grupos fenilo.

25 5. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41.

30 6. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48.

7. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado mediante intercambio iónico con iones metálicos de transición.

5 8. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.

10 9. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Ni^{2+} .

10. Un material de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque los iones metálicos de transición son originarios de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

15 11. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Fe^{3+} .

20 12. Un material de acuerdo con la reivindicación 11 caracterizado porque los iones Fe^{3+} son originarios de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

13. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Cu^{2+} .

25 14. Un material de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque los iones metálicos de transición son originarios de $\text{Cu}(\text{AcO})_2$.

15. Un material de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, caracterizado porque el polímero presenta carga positiva consistente en un dopado *p*.

30 16. Un material de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, caracterizado porque el polímero presenta carga negativa consistente en un dopado *n*.

17. Un procedimiento para preparar un material eléctricamente conductor que comprende

5 incorporar un polímero conductor en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno,

caracterizado porque comprende

deshidratar un aluminosilicato modificado que no contenga un agente director de estructura en sus canales;

preparar un vapor de un monómero acetilénico;

10 efectuar al menos una fase de impregnación y polimerización que comprende incorporar el vapor en los canales del aluminosilicato y someter el aluminosilicato con los monómeros a polimerización mediante un tratamiento térmico a una temperatura entre 25 y 400°C;

15 siendo el soporte un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el soporte se selecciona entre un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41 y un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48.

20

19. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque el aluminosilicato se modifica mediante intercambio iónico con iones metálicos de transición en disolución acuosa antes de la fase de la polimerización.

25

20. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.

21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 o 20, caracterizado porque los iones metálicos se seleccionan entre iones Ni^{2+} , Fe^3 y Cu^{2+} .

5 22. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque los iones Ni^{2+} son originarios de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

23. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21 caracterizado porque los iones Fe^{3+} son originarios de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

10

24. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque los iones Cu^{2+} son originarios de $\text{Cu}(\text{AcO})_2$.

25. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero encapsulado se carga positivamente mediante un dopado de tipo p .

15

26. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero encapsulado se carga negativamente mediante un dopado de tipo n .

20

27. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, caracterizado porque el dopado se realiza electroquímicamente.

28. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, caracterizado porque el dopado se realiza químicamente.

25

29. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la fase de impregnación y polimerización se repite tres veces.

30

30. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero es poliacetileno sustituido con grupos metilo, fenilo, fenilos para sustituidos, ciano, metoxicarbonil.

5 31. Un conductor eléctrico caracterizado porque comprende un material de acuerdo de cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

32. Un conductor eléctrico caracterizado porque comprende un material preparado de acuerdo con el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones
10 17-30.

33. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es un electrodo en baterías, que comprende dicho material.

15 34. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es una superficie conductora para displays, que comprende dicho material.

35. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es una superficie conductora para dispositivos luminosos, que comprende dicho
20 material.

36. Un conductor según la reivindicación 33, caracterizado porque es un electrodo en baterías de litio, que comprende dicho material.

25 37. Un conductor según la reivindicación 33 o 36, caracterizado porque el electrodo comprende

un electrodo inerte vitrificado y pulido

un recubrimiento del electrodo inerte compuesto al menos por una mezcla de dicho material, grafito en polvo y parafina con aglutinante.

38. Un conductor según la reivindicación 37, caracterizado porque el recubrimiento contiene dicho material, grafito y parafina en una proporción en peso de 80:15:5.

5 39. Un conductor según la reivindicación 34 o 35, caracterizado porque la superficie conductora es una capa obtenida a partir del depósito sobre un soporte, de una suspensión de dicho material en un disolvente orgánico con una disolución acuosa de alcohol polivinílico.

10 40. Un conductor según la reivindicación 39, caracterizado porque el disolvente orgánico es acetona.

41. Un conductor según la reivindicación 39, caracterizado porque la disolución acuosa de alcohol polivinílico es una disolución al 10%.



1
2
3

4
5
6

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/ European Patent Office

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:

The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty and hereby elects all eligible States (except where otherwise indicated).

For International Preliminary Examining Authority use only

| | | |
|--|---|--|
| Identification of IPEA | | Date of receipt of DEMAND |
| Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION | | Applicant's or agent's file reference PCT-78 |
| International application No. PCT/ES00/00260 | International filing date (day/month/year) 19 July 2000 | (Earliest) Priority date (day/month/year) 21 July 1999 |
| Title of invention A MATERIAL USEFUL AS AN ELECTRICAL CONDUCTOR WHICH COMPRISES POLYACETYLENE OR SUBSTITUTED POLYACETYLENES INCORPORATED IN A MESOPOROUS HOST, PROCESS FOR OBTAINING THE MATERIAL AND CONDUCTORS COMPRISING THE MATERIAL. | | |
| Box No. II APPLICANT(S) | | |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA Camino de Vera s/n 46022 Valencia Spain | | Telephone No.: Facsimile No.: Teleprinter No.: |
| State (that is, country) of nationality: SPAIN | State (that is, country) of residence: SPAIN | |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) ALVARO RODRIGUEZ, MERCEDES Camino de Vera s/n 46022 Valencia Spain | | |
| State (that is, country) of nationality: SPAIN | State (that is, country) of residence: SPAIN | |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) GARCIA GOMEZ HERMENEGILDO Camino de Vera s/n 46022 Valencia Spain | | |
| State (that is, country) of nationality: SPAIN | State (that is, country) of residence: SPAIN | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further applicants are indicated on a continuation sheet. | | |



Continuation of Box No. II APPLICANT(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the demand.

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

CARDIN, DAVID
Camino de Vera s/n
46022 Valencia
Spain

State *(that is, country)* of nationality:

UNITED KINGDOM

State *(that is, country)* of residence:

SPAIN

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

GILBERT, ANDREW
Camino de Vera s/n
46022 Valencia
Spain

State *(that is, country)* of nationality:

UNITED KINGDOM

State *(that is, country)* of residence:

SPAIN

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

State *(that is, country)* of nationality:

State *(that is, country)* of residence:

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

State *(that is, country)* of nationality:

State *(that is, country)* of residence:

☐ Further applicants are indicated on another continuation sheet.



Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The following person is ☒ agent ☐ common representativeand ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*ELZABURU, Alberto
Miguel Angel, 21
28010-Madrid
Spain

Telephone No.:

91 700 94 00

Facsimile No.:

91 319 38 10

Teleprinter No.:

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION

Statement concerning amendments:*

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filed

the description

☐ as originally filed☐ as amended under Article 34

the claims

☐ as originally filed☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)☐ as amended under Article 34

the drawings

☐ as originally filed☐ as amended under Article 342. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examining Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69.1(d)). *(This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.)*

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: English☐ which is the language in which the international application was filed.☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.☐ which is the language of publication of the international application.☒ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.

Box No. V ELECTION OF STATES

The applicant hereby elects all eligible States *(that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the PCT)*

excluding the following States which the applicant wishes not to elect:



Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | | |
|--|---|----|--------|
| 1. translation of international application | : | 21 | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | | sheets |
| 5. letter | : | 1 | sheets |
| 6. other (specify) | : | | sheets |

For International Preliminary
Examining Authority use only

received not received

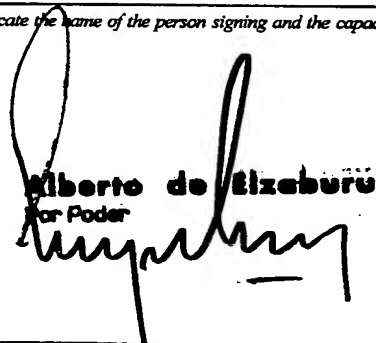
| | |
|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|---|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet | 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature |
| 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney | 5. <input type="checkbox"/> nucleotide and or amino acid sequence listing in computer readable form |
| 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: | 6. <input type="checkbox"/> other (specify): Additional representative |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).


Gilberto de Alzaburu
for Poder

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):

3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply. ☐ The applicant has been informed accordingly.

4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5.

5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on:

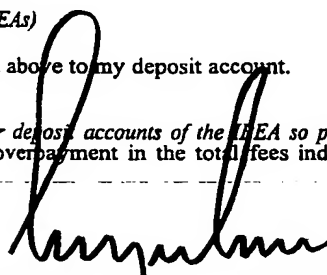


PCT

CHAPTER II

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Demand for international preliminary examination

| | | | | | | | | | |
|---|---|--|-------------------------------|---------------------------------|---|---|----------------------------------|-------------------------------------|---|
| <p>International application No. PCT/ES00/00260</p> <p>Applicant's or agent's file reference PCT-78</p> <p>Applicant UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA</p> | <p>For International Preliminary Examining Authority use only</p> <p>Date stamp of the IPEA</p> | | | | | | | | |
| <p>Calculation of prescribed fees</p> <p>1. Preliminary examination fee Euros 1.533 P</p> <p>2. Handling fee <i>(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the handling fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the amount to be entered at H is 25% of the handling fee.)</i> Euros 148 H</p> <p>3. Total of prescribed fees Add the amounts entered at P and H and enter total in the TOTAL box</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin-left: auto;"> <p>Euros 1.681</p> <p>TOTAL</p> </div> | | | | | | | | | |
| <p>Mode of Payment</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> authorization to charge deposit account with the IPEA (see below)</td> <td><input type="checkbox"/> cash</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> cheque</td> <td><input type="checkbox"/> revenue stamps</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> postal money order</td> <td><input type="checkbox"/> coupons</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> bank draft</td> <td><input type="checkbox"/> other (specify):</td> </tr> </table> | | <input checked="" type="checkbox"/> authorization to charge deposit account with the IPEA (see below) | <input type="checkbox"/> cash | <input type="checkbox"/> cheque | <input type="checkbox"/> revenue stamps | <input type="checkbox"/> postal money order | <input type="checkbox"/> coupons | <input type="checkbox"/> bank draft | <input type="checkbox"/> other (specify): |
| <input checked="" type="checkbox"/> authorization to charge deposit account with the IPEA (see below) | <input type="checkbox"/> cash | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> cheque | <input type="checkbox"/> revenue stamps | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> postal money order | <input type="checkbox"/> coupons | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> bank draft | <input type="checkbox"/> other (specify): | | | | | | | | |
| <p>Deposit Account Authorization <i>(this mode of payment may not be available at all IPEAs)</i></p> <p>The IPEA/ <u>EPO</u> <input checked="" type="checkbox"/> is hereby authorized to charge the total fees indicated above to my deposit account.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> <i>(this check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the IPEA so permit)</i> is hereby authorized to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above to my deposit account.</p> | | | | | | | | | |
| <p>28120008</p> <p>Deposit Account Number</p> | <p>1 February 2001</p> <p>Date (day/month/year)</p> | <p></p> <p>Signature</p> | | | | | | | |

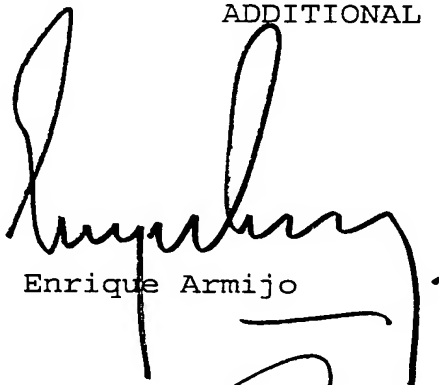


10

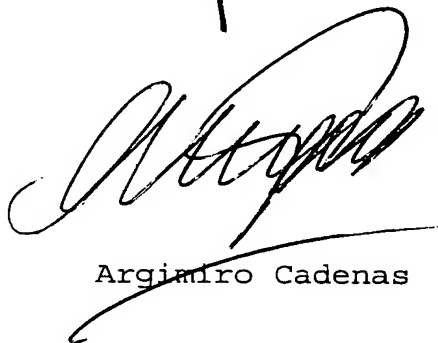
ADDITIONAL REPRESENTATIVE(S)

ADDITIONAL SHEET PERTAINING TO INTERNATIONAL
PATENT APPLICATION N° PCT/ES00/00260 OF 19 JULY
2000 IN THE NAME OF UNIVERSIDAD POLITECNICA DE
VALENCIA

ADDITIONAL REPRESENTATIVES



Enrique Armijo



Argimiro Cadenas



José M. Alvarez

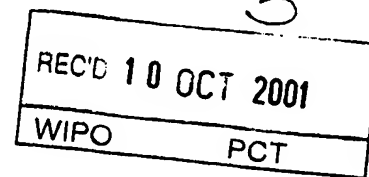
~~ALL WITH PROFESSIONAL PRACTICE AT MIGUEL ANGEL~~

Nº 21, MADRID, SPAIN





20

PATENT COOPERATION TREATY
PCT



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|--|
| Applicant's or agent's file reference PCT-78 | | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |
| International application No. PCT/ES00/00260 | International filing date (day/month/year) 19/07/2000 | Priority date (day/month/year) 21/07/1999 |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01B1/12 | | |
| Applicant UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA et al. | | |
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of sheets.</p> | | |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none">I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the reportII <input type="checkbox"/> PriorityIII <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicabilityIV <input type="checkbox"/> Lack of unity of inventionV <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statementVI <input type="checkbox"/> Certain documents citedVII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international applicationVIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application | | |
| Date of submission of the demand 05/02/2001 | | Date of completion of this report 05.10.2001 |
| Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | | Authorized officer Ellrich, K Telephone No. +49 89 2399 8295  |



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/ES00/00260

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):

Description, pages:

1-16 as originally filed

Claims, No.:

1-41 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/ES00/00260

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|------|--------|------|
| Novelty (N) | Yes: | Claims | 1-41 |
| | No: | Claims | |
| Inventive step (IS) | Yes: | Claims | 1-41 |
| | No: | Claims | |
| Industrial applicability (IA) | Yes: | Claims | 1-41 |
| | No: | Claims | |

**2. Citations and explanations
see separate sheet**



Concerning point V:

WO-A-8302617 (D1 hereinafter) discloses polymer blends of polyactylene and e.g. polyethylene obtainable by polymerising acetylene in a polymer matrix soaked with solvent and catalyst and dopant.

~~EP-A-26235 (D2) discloses the preparation of porous acetylene high polymer.~~

None of the cited documents discloses or renders obvious to polymerise acetylene monomer in the channels of a mesoporous aluminosilicate in order to obtain electrical conductors of said composite material.



From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

| | |
|-----|--|
| To: | ELZABURU, Alberto Miguel Angel, 21 28010 Madrid ESPAGNE |
| | ELZABURU Entrada |
| | 15.10.01 823417 |
| | ACH |

Date of mailing
(day/month/year) 05.10.2001

Applicant's or agent's file reference
PCT-78

IMPORTANT NOTIFICATION

| | | |
|---|--|--|
| International application No. PCT/ES00/00260 | International filing date (day/month/year) 19/07/2000 | Priority date (day/month/year) 21/07/1999 |
|---|--|--|

Applicant
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA et al.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the IPEA/ European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Authorized officer Fabiani, I Tel. +49 89 2399-8022 |
|--|---|



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|--|---|--|
| Applicant's or agent's file reference PCT-78 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/ES00/00260 | International filing date (day/month/year) 19/07/2000 | Priority date (day/month/year) 21/07/1999 |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01B1/12 | | |

Applicant



UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA et al.

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
 - ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

| | |
|---|---|
| Date of submission of the demand 05/02/2001 | Date of completion of this report 05.10.2001 |
| Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Authorized officer Ellrich, K Telephone No. +49 89 2399 8295  |



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/ES00/00260

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):

Description, pages:

1-16 as originally filed

Claims, No.:

1-41 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☐ the claims, Nos.:
☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/ES00/00260

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | |
|-------------------------------|------------------|
| Novelty (N) | Yes: Claims 1-41 |
| | No: Claims |
| Inventive step (IS) | Yes: Claims 1-41 |
| | No: Claims |
| Industrial applicability (IA) | Yes: Claims 1-41 |
| | No: Claims |

**2. Citations and explanations
see separate sheet**

Concerning point V:

WO-A-8302617 (D1 hereinafter) discloses polymer blends of polyacetylene and e.g. polyethylene obtainable by polymerising acetylene in a polymer matrix soaked with solvent and catalyst and dopant.

EP-A-26235 (D2) discloses the preparation of porous acetylene high polymer.

None of the cited documents discloses or renders obvious to polymerise acetylene monomer in the channels of a mesoporous aluminosilicate in order to obtain electrical conductors of said composite material.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 00/00260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7. H01B 1/12, C08F 38/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7. H01B 1/12, C08F 38/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 83/02617 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 4 August 1983 (04.08.83) example | 1-41 |
| A | EP 026235 A (SHOWA DENKO K.K.) 8 April 1981 (08.04.81) ----- | 1-41 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2000 (17.08.00)

Date of mailing of the international search report

12 September 2000 (12.09.00)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 00/00260

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO8302617A | 04.08.1983 | US4394304 A | 19.07.1983 |
| | | EP0099914A | 08.02.1984 |
| | | JP59500098A | 19.01.1984 |
| | | DE3368643A | 05.02.1987 |
| EP 026235A | 08.04.1981 | WO8002143A | 16.10.1980 |
| | | JP55128419A | 04.10.1980 |
| | | JP55129404A | 07.10.1980 |
| | | JP55142030A | 06.11.1980 |
| | | JP55145710A | 13.11.1980 |
| | | JP55145711A | 13.11.1980 |
| | | GB2058096A | 08.04.1981 |
| | | DE3041421A | 23.04.1981 |
| | | GB2058096B | 20.04.1983 |
| | | US4410640A | 18.10.1983 |
| | | JP60028300A | 04.07.1985 |
| | | JP61014924A | 21.04.1986 |
| | | US4596852A | 24.06.1986 |
| | | JP61036761A | 20.08.1986 |
| | | JP61036762A | 20.08.1986 |
| | | DE3041421A | 12.03.1987 |
| | | JP62006566A | 12.02.1987 |